SÉRIE : B
N° D'ORDRE . 179
N° DE SÉRIE 107

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Alain BOTREL
Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'interprétation des propriétés physicochimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue à l'ensemble des électrons de valence. Étude des conformations moléculaires, des moments dipolaires et des forces acides et applications aux séries substituées de l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' et de la diphénimide.

Soutenue le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. R. DABARD — Président

R. DAUDEL
O. CHALVET
R. CARRIÉ
C. R. GUÉRILLOT — Examinateurs

SÉRIE : B
N° D'ORDRE . 179
N° DE SÉRIE 107

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Alain BOTREL
Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'interprétation des propriétés physicochimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue à l'ensemble des électrons de valence. Étude des conformations moléculaires, des moments dipolaires et des forces acides et applications aux séries substituées de l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' et de la diphénimide.

Soutenue le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. R. DABARD — Président

R. DAUDEL
O. CHALVET
R. CARRIÉ
C. R. GUÉRILLOT — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A mes Parents

A ma Femme

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Rennes, sous la direction de Monsieur le Professeur GUERILLO Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses encouragements et la bienveillante sollicitude qu'il m'a constamment témoignée.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur R. DABARD, Vice-Président de l'Université de Rennes, de l'honneur qu'il me fait en présidant la commission d'examen.

Monsieur le Professeur R. DAUDEL, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, a bien voulu accorder à ce travail l'appui de sa haute autorité. Je le prie d'agréer l'hommage de mon profond respect.

Monsieur O. CHALVET, Maître de Recherches au C.N.R.S., a suivi ce travail et a bien voulu accepter de faire partie du Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très respectueuse reconnaissance pour ses nombreux conseils et sa bienveillante attention.

Monsieur le Professeur R. CARRIE m'a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury. Je voudrais lui exprimer ici mes très respectueux remerciements.

Que toute l'équipe du Laboratoire, et en particulier P. DIBOUT pour sa collaboration efficace, trouve ici l'expression de ma chaleureuse sympathie pour l'aide amicale qu'elle n'a cessé de me fournir.

C'est à Mesdames JAEGER et FEUILLET que je dois la présentation de ce mémoire. Je les en remercie sincèrement.

- *INTRODUCTION* -

M.J.S. DEWAR, dans une mise au point récente (1), pose le problème des techniques de la chimie théorique considérées comme des outils pratiques pour l'étude des propriétés physico-chimiques.

En suivant une analyse voisine, on peut considérer qu'une méthode, pour être utilisable, doit répondre à un certain nombre de conditions, et en particulier, doit permettre :

- d'évaluer des observables associés à l'état fondamental, tel que le moment dipolaire,

- d'évaluer une énergie moléculaire suffisamment homothétique de l'énergie réelle pour qu'on puisse en déduire des conséquences dans le cadre, par exemple, du calcul des constantes d'équilibre.

Ces deux conditions, et toutes celles que l'on pourrait définir dans le même esprit, interviennent de façons différentes selon que l'on connaît, ou non, la géométrie moléculaire.

En fait, dans l'immense majorité des cas, on ne connaîtra pas expérimentalement cette géométrie et il sera alors nécessaire d'introduire une série de paramètres géométriques différents : les longueurs de liaison, les angles entre les directions de ces liaisons et ce que nous appellerons les angles de conformation et qui correspondent à des rotations de groupes entiers autour d'une direction privilégiée.

Enfin, et sur ce point, nous rejoignons M.J.S. DEWAR, il importe que les coûts de calcul soient aussi bas que possible de façon à ce que l'outil théorique soit compétitif vis à vis de la mesure expérimentale.

Dans la revue déjà citée, M.J.S. DEWAR examine les différents groupes de méthodes et, après avoir mis en évidence le prix de revient très élevé des calculs "ab initio", il compare les modèles appartenant au groupe NDO ("Neglect of Differential Overlap") dans leurs différentes approximations semi-empiriques (INDO, CNDO, NDDO, PNDO, MINDO) à la méthode déve-

loppée par R. HOFFMANN [2] et connue sous le nom de méthode de Hückel étendue à l'ensemble des électrons de valence ("Extended Hückel Theory") et à laquelle nous nous réfèrerons désormais sous le nom de méthode E.H.T.. Les conclusions de DEWAR sont extrêmement défavorables à ce dernier modèle, dont il dit même "qu'il n'existe plus aucune justification d'aucune sorte pour une utilisation ultérieure". Il est clair, et l'examen de la littérature le confirme, que de nombreux auteurs |(3) à (12)| ne partagent pas l'opinion peut être un peu trop péremptoire de M.J.S. DEWAR .

Néanmoins, il est évident que si l'on veut bien tenir compte de l'ensemble des approximations de toutes espèces que comportent tous les modèles et même certains calculs "ab initio", que ce n'est que par une comparaison avec l'expérience que l'on peut juger de l'opportunité ou non d'effectuer les calculs à l'aide d'un modèle déterminé. Comme il n'entre pas dans notre projet d'engager une polémique, nous nous contenterons d'indiquer les résultats que nous avons obtenu avec la méthode E.H.T. en laissant au lecteur le soin d'apprécier leur validité. Nous lui conseillons, d'autre part, de se reporter à l'excellente mise au point de G. KLOPMAN et B. O'LEARY (13) indiquant les résultats de diverses méthodes par rapport à certains observables, tels que le moment dipolaire.

Nous essaierons de répondre à trois questions concernant les calculs effectués dans le cadre du modèle E.H.T. :

1°) La méthode permet-elle d'évaluer, éventuellement après calibration, les moments dipolaires et les forces des acides carboxyliques lorsque la géométrie moléculaire est connue ?

2°) La méthode permet-elle de déterminer, par la condition du minimum d'énergie, les angles de conformation ou les angles de liaison pour des molécules de taille moyenne ?

3°) Les géométries ainsi définies sont-elles suffisantes pour permettre les calculs des moments dipolaires et des forces acides éventuelles ?

On remarquera que nous n'envisageons aucunement de déterminer les longueurs de liaison à l'aide de cette méthode. En effet, et comme l'a montré HOFFMANN lui-même (2), l'étude en méthode E.H.T. de la variation énergétique en fonction de la distance internucléaire ne permet pas d'obtenir de façon satisfaisante les longueurs de liaison.

Nous présenterons nos résultats de la façon suivante :

- Dans un premier temps, nous vérifierons que la méthode E.H.T., appliquée à des molécules très connues du point de vue expérimental (séries des méthanes substitués et des benzènes substitués), permet une calibration du calcul des moments dipolaires et, dans le cas de la série fondamentale des acides benzoïques substitués, une évaluation des σ de HAMMETT (chapitre I).

- Nous présenterons ensuite les préparations et les mesures expérimentales des séries probatoires que nous avons choisi afin de répondre aux deux dernières questions que nous nous sommes posés. Pour que les réponses obtenues soient signifiantes, il convenait :

a) que les molécules appartiennent à des séries voisines afin qu'un échec éventuel ne puisse être attribué à une trop grande différence de structure,

b) que les problèmes posés soient clairement séparés, l'une des séries ne comportant, comme paramètres géométriques, que des angles de conformation, et l'autre des angles de liaison.

C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier les dérivés suivants : les acides biphényle dicarboxyliques-2,2' monosubstitués en position 4 et disubstitués en position 4,4' et les imides correspondantes (chapitres II, III, IV et V).

- Après l'exposé de nos résultats expérimentaux, nous montrerons comment il a été possible de déterminer les différents paramètres géométriques à l'aide de la condition d'énergie minimale (chapitre VI) et comment ces géométries permettent une interprétation, satisfaisante ou non, des moments dipolaires et des forces acides des composés des deux séries précédentes (chapitre VII).

- *CHAPITRE PREMIER* -

I.- UTILISATION DE LA METHODE DE HUCKEL ETENDUE POUR L'INTERPRETATION DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES FORCES ACIDES.

I.-1 Généralités sur la méthode E.H.T.

I.-1-1 Formulation

La méthode E.H.T. est une méthode dérivée de la méthode de Hückel avec introduction du recouvrement. Le développement d'une orbitale moléculaire suivant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de Slater :

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \Phi_j ,$$

conduit par minimisation de l'énergie totale du déterminant séculaire :

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

et à une série d'équations linéaires du type :

$$\sum_{i=1}^{n} (H_{ij} - ES_{ij}) C_{ij} = 0 \quad \text{avec} \quad j = 1,2 \ldots n,$$

la sommation étant étendue à toutes les orbitales atomiques des couches de valence : la méthode E.H.T. permet donc un calcul (σ,π).

Les éléments de matrice sont définis de la façon suivante :

- les termes diagonaux H_{ii} forment un ensemble de valeurs égales aux potentiels d'ionisation de l'atome dans l'état de valence correspondant. Dans certains cas, cependant, il s'agit de valeurs moyennes calculées à partir de potentiels d'ionisation des états de valence les plus courants d'un atome (14)
- les termes non diagonaux H_{ij} sont définis à partir de la relation introduite par WOLFSBERG et HELMHOLTZ (15) pour les calculs moléculaires :

$$H_{ij} = 0,5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \qquad 1$$

la constante K étant prise égale à 1,75, valeur proposée par HOFFMANN (2).

I.-1-2 Paramètres

Pour l'ensemble des atomes concernés par les calculs effectués sur les différentes séries (à savoir H, C, N, O, F, Cl et Br), les paramètres introduits sont :

- d'une part, les exposants de Slater ζ pour lesquels nous avons utilisé les valeurs suivantes (16) :

H	C	N	O	F	Cl	Br
1,000	1,625	1,950	2,275	2,600	2,033	2,054

- d'autre part, les termes diagonaux $H_{ii}(ns)$ et $H_{ii}(np)$ dont nous avons regroupé les valeurs dans le tableau I-1.

Il faut noter que ces paramètres ont été utilisés pour l'ensemble des molécules étudiées, exception faite toutefois des paramètres des oxygènes carbonyliques auxquels nous consacrerons un chapitre particulier.

Atome	H_{ii}(ns)	H_{ii}(np)	Références bibliographiques
H	- 13,610 eV	-	
C	- 21,400 eV	- 11,400 eV	(17), (18), (19)
N	- 26,000 eV	- 13,400 eV	(14), (19)
O	- 32,300 eV	- 14,800 eV	(19)
F	- 40,000 eV	- 18,100 eV	(20)
Cl	- 30,000 eV	- 15,000 eV	(20)
Br	- 28,500 eV	- 14,500 eV	(20)

TABLEAU I-1

I.-2 Calcul des moments dipolaires à l'aide de la méthode E.H.T.

I.-2-1 Généralités

Il a été souvent remarqué que la méthode E.H.T. conduisait à des résultats erronés quant à la distribution électronique, les charges, positives ou négatives, étant systématiquement exagérées.

Toutefois, A. PULLMAN (21) a fait remarquer que les moments dipolaires calculés à l'aide des méthodes CNDO/2 ou I.E.H.T. ("Iterative Extended Hückel Theory") étaient sensiblement colinéaires à ceux que l'on peut obtenir à l'aide de la méthode E.H.T. ; cependant, les modules des moments calculés par cette dernière technique apparaissent systématiquement trop élevés. De plus, D.B. BOYD (22) a soutenu l'opinion selon laquelle la distribution électronique issue du calcul E.H.T., bien qu'exagérée, semblait plus cohérente avec les observations chimiques que certains résultats obtenus à l'aide de la méthode CNDO/2 pourtant plus élaborée.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'hypothèse suivante : la densité électronique vraie peut se déduire de la densité électronique calculée par la méthode E.H.T. en réduisant les exagérations par une sorte d'homothétie. Par exemple, le moment dipolaire vrai pourrait se déduire du moment calculé par la méthode E.H.T. à l'aide d'une relation simple :

$$\vec{\mu}_{exp} = K \vec{\mu}_{calc.(E.H.T.)} \quad \text{avec} \quad K < 1 \qquad 2$$

où la constante K serait indépendante de la série chimique envisagée.

Dans ce but, nous avons étudié à l'aide de la méthode E.H.T. un certain nombre de dérivés du benzène d'une part, du méthane d'autre part.

I.-2-2 Calcul théorique du moment dipolaire

Le moment dipolaire μ est calculé en tenant compte des deu contributions suivantes :

- la contribution des charges atomiques ($\mu_{at.}$) calculée à partir des densités de charges sur chaque atome :

$$\vec{\mu}_{at.} = \sum_{\text{atomes } \alpha} Q_\alpha \vec{\rho}^{\circ}_\alpha \qquad 3$$

où $\vec{\rho}^{\circ}_\alpha$ représente le vecteur position du $\alpha^{\text{ième}}$ noyau et Q_α la charge nette du centre α.

Ce terme tient compte de la contribution dite "de recouvrement", les charges globales q_α étant, en effet, calculées par l'intermédiaire de l'expression suivante :

$$q_\alpha = \sum_j n_j C^j_\alpha \sum_\beta C^j_\beta S_{\alpha\beta} \qquad 4$$

- la contribution des dipôles atomiques (μ_{sp}) calculée à partir des indices de liaison partiels $P_{\alpha r,\alpha s}$:

$$\vec{\mu}_{sp} = -2 \sum_{\text{atomes } \alpha} P_{\alpha r,\alpha s} \langle \alpha r | \tilde{\vec{r}} | \alpha s \rangle \qquad 5$$

où $\vec{r}_r$ représente le vecteur position de l'électron r par rapport au noyau α, ce qui conduit, pour les deuxième, troisième et quatrième période, aux expressions suivantes (obtenues à partir des orbitales atomiques de Slater) pour les moments $\mu_{sp(Z)}$ (en Debyes) :

$$n = 2 \quad \mu_{sp(Z)} = -\ 7{,}3370 \sum_{\text{atomes } \alpha} (\xi_\alpha)^{-1} P_{2s(\alpha),2p_z(\alpha)} \qquad 6$$

$$n = 3 \quad \mu_{sp(Z)} = -\ 10{,}2720 \sum_{\text{atomes } \alpha} (\xi_\alpha)^{-1} P_{3s(\alpha),3p_z(\alpha)} \qquad 7$$

$$n = 4 \quad \mu_{sp(Z)} = -\ 13{,}2068 \sum_{\text{atomes } \alpha} (\xi_\alpha)^{-1} P_{4s(\alpha),4p_z(\alpha)} \qquad 8$$

I.-2-3 Résultats obtenus sur la série des dérivés monosubstitués du benzène

Il nous était indispensable, afin de vérifier notre hypothèse sur la relation entre moments dipolaires calculés et moments dipolaires expérimentaux, d'étudier en méthode E.H.T. une série de composés ayant fait l'objet de déterminations expérimentales précises dans ce domaine.

Cette opération, qui revient à une sorte d'étalonnage, a été effectuée sur les dérivés monosubstitués du benzène.

I.-2-3-1 Géométries

Dans la plupart des cas, les géométries introduites dans le calcul E.H.T. sont des géométries moyennes, déduites d'un nombre plus ou moins grand de références bibliographiques.

- En ce qui concerne les cycles, les géométries utilisées sont régulières identiques pour l'ensemble de la série :

distances C-C	1,40 Å	
distances C-H	1,10 Å	
angles	C-C-C 120°	

- Groupement NO_2

distance C-N	1,47 Å	Moyennes de 15 références bibliographiques portant sur différents composés benzéniques nitrés
distance N-O	1,22 Å	
angle O-N-O	124°	

- Groupement NH_2

distance C-N	1,35 Å	Moyennnes de 10 références bibliographiques portant sur des groupements NH_2 substitués sur des cycles benzéniques
distance N-H	1,00 Å	
Tous les angles	120°	

- Groupement CH_3

distance C-C	1,52 Å	(23)
distance C-H	1,10 Å	
angle H-C-H	109°	

(un hydrogène au dessus du plan, les deux autres au dessous)

- Groupement CN

distance C-C	1,44 Å	Moyennes de plusieurs références bibliographiques
distance C-N	1,15 Å	

- Groupement OH

distance C-O	1,36 Å	Valeurs moyennes pour les distances (23)
distance O-H	1,03 Å	
angle C-O-H	109°	

(avec H dans le plan perpendiculaire au plan du cycle suivant l'axe de la liaison C-O).

- Groupement F

distance C-F	1,33 Å	(23)

- Groupement Cl

distance C-Cl	1,72 Å	(23)

- Groupement Br

distance C-Br	1,88 Å	Moyenne des valeurs suivantes : 1,89 ; 1,90 ; 1,86 et 1,85 Å

- Groupement COOH

distance C-C	1,48 Å	Valeurs moyennes des distances et des angles obtenues à partir d'une dizaine de références bibliographiques
distance $C=O_1$	1,22 Å	
distance $C-O_2$	1,32 Å	
distance O-H	0,95 Å	
angle $C-C-O_2$	115°	
angle $C-O_2-H$	110°	
angle O_1-C-O_2	124°	

- Groupement CHO

distance C-C	1,50 Å	Valeurs caractéristiques du groupement aldéhydique (23)
distance C-O	1,22 Å	
distance C-H	1,10 Å	
angle C-C-O	124°	
angle C-C-H	117°	

I.-2-3-2 Résultats

Nous avons regroupé dans le tableau I-2 les valeurs des moments dipolaires calculés $\mu_{calc.}$, les valeurs expérimentales $\mu_{exp.}$ [24,25] et le rapport $K = \frac{\mu_{exp.}}{\mu_{calc.}}$ pour l'ensemble des dérivés C_6H_5-X étudiés.

X	$\mu_{calc.}$ (D)	$\mu_{exp.}$ (D)	K
-H	0	0	-
$-NO_2$	9,96	4,20	0,422
$-NH_2$	3,05	1,48	0,485
-OH	3,51	1,45	0,413
-CN	9,78	4,39	0,449
$-CH_3$	1,14	0,37	0,325
-F	3,85	1,57	0,408
-Cl	3,60	1,67	0,464
-Br	3,56	1,71	0,480
-CHO	9,13	2,92	0,320
-COOH	5,29	1,61	0,304

TABLEAU I-2

L'examen de ces résultats nous montre que, mis à part les valeurs correspondant au toluène d'une part, à l'acide benzoïque et à la benzaldéhyde d'autre part, le coéfficient K est sensiblement constant (valeur moyenne = 0,44).

L'écart observé dans le cas du toluène n'est pas anormal compte tenu de la faible valeur du moment dipolaire de ce composé. Dans le cas de l'acide benzoïque et de la benzaldéhyde, cette remarque n'est plus justifiée.

Remarquons que chacune des deux molécules incriminées possède un oxygène carbonylique et que dans le cas du groupement acide carboxylique les deux oxygènes ne sont pas identiques, leurs états de valence respectifs étant, en effet, les suivants :

- pour l'oxygène du carbonyle -C=O : $\sigma^2\ \sigma^2\ \sigma^1\ \pi^1$
- pour l'oxygène de l'hydroxyle -O-H : $\sigma^2\ \sigma^1\ \sigma^1\ \pi^2$ (avec une hybridation sp^2) ou $\sigma^2\ \sigma^2\ \sigma^1\ \sigma^1$ (avec une hybridation sp^3).

Il semble donc illogique, dans ce cas, d'introduire comme nous l'avons fait des paramètres $H_{ii}(2s)$ et $H_{ii}(2p)$ identiques pour ces deux atomes, d'autant que ces quantités dépendent précisément des potentiels d'ionisation d'états de valence différents de l'oxygène.

Nous avons cherché à étayer cette hypothèse en étudiant la molécule d'acide benzoïque à l'aide d'une technique itérative.

I.-2-4 Etude des paramètres de l'oxygène à l'aide de la méthode I.E.H.T.

Un calcul itératif permettant de suivre l'évolution des paramètres des différents atomes d'une molécule, il nous a semblé intéressant d'étudier la molécule d'acide benzoïque à l'aide de la méthode I.E.H.T. ("Iterative Extended Hückel Theory").

I.-2-4-1 Formulation et paramètres

La méthode I.E.H.T. [(26,27)] est basée sur le principe suivant : les éléments diagonaux H_{ii} (ns et np) sont reliés à la charge nette $q(\alpha)$ portée par l'atome α par une relation du type :

$$H_{ii}(\alpha) = A_i(\alpha)\ q^2(\alpha) + B_i(\alpha)\ q(\alpha) + C_i(\alpha) \qquad 9$$

expression dans laquelle les valeurs des paramètres A_i, B_i et C_i (ces derniers représentant, en fait, les potentiels d'ionisation des atomes neutres) sont celles définies par H. BASCH et ses collaborateurs (28).

Les éléments non diagonaux sont calculés, comme en méthode E.H.T., à l'aide de l'expression de WOLFSBERG-HELMHOLTZ :

$$H_{ij} = \frac{1,75}{2}\ (H_{ii} + H_{jj})\ S_{ij} \qquad 10$$

Pratiquement, le processus itératif est réalisé au travers de l'expression suivante :

$$H_{ii}^{(n)}(\alpha) = H_{ii}^{(n-1)}(\alpha)\left\{1-\lambda\right\} + \lambda\left\{A_i(\alpha)\left[q(\alpha)^{(n-1)}\right]^2 + B_i(\alpha)\ q(\alpha)^{(n-1)} + C_i(\alpha)\right\} \qquad 11$$

dans laquelle les indices supérieurs (n) et (n-1) se rapportent respectivement

aux $n^{ième}$ et $(n-1)^{ième}$ itérations, λ étant un paramètre d'itération.

Le calcul est poursuivi jusqu'à l'autocohérence sur les charges. Nous avons utilisé les conditions suivantes :

$$\lambda = 0,1 \text{ (valeur proposée par CARROLL et coll. (26))}$$

$$\text{et } \left| q_{(\alpha)}^{(n)} - q_{(\alpha)}^{(n-1)} \right| < 0,001.$$

Les paramètres A_i, B_i et C_i définis par BASCH et coll. (28) sont regroupés dans le tableau I-3.

Atome	A_i(ns)	B_i(ns)	C_i(ns)	A_i(np)	B_i(np)	C_i(np)
H	-13,63 eV	-27,20 eV	-13,61 eV			
C	- 3,47 eV	-17,52 eV	-21,22 eV	-3,48 eV	-13,89 eV	-10,78 eV
O	- 3,47 eV	-22,91 eV	-32,36 eV	-3,46 eV	-18,30 eV	-15,75 eV

TABLEAU I-3

I.-2-4-2 Résultats. Définition de nouveaux paramètres pour un oxygène carbonylique

Bien qu'aucune distinction préalable ne soit faite entre les deux oxygènes du groupement acide, le calcul itératif met en évidence une variation importante des paramètres H_{ii}(2s) et H_{ii}(2p) pour l'oxygène du groupement carbonyle -C=O, variation beaucoup plus nette que celles que subissent les paramètres des autres atomes de la molécule, y compris ceux de l'oxygène du groupement hydroxyle-OH. Les résultats obtenus (tableau I-4) mettent en évidence les évolutions différentes des deux groupes de paramètres.

Notons, d'autre part, que le moment dipolaire issu de ce calcul ($\mu_{calc.}$ = 1,87 D) est en assez bon accord avec la valeur proposée par SMITH (24) pour la forme monomère de l'acide benzoïque (1,61 D).

Il apparaît donc que l'oxygène du groupement carbonyle présente, après itérations,des paramètres plus grands que ceux de l'oxygène du groupement hydroxyle. Les différences observées sont les suivantes :

$$\Delta H_{ii}(2s) = 2,5 \text{ eV}$$

$$\Delta H_{ii}(2p) = 2,0 \text{ eV}$$

Paramètres C_i introduits		Paramètres obtenus après calcul itératif	
Pour les deux oxygènes	$H_{ii}(2s) = -32,36$ eV $H_{ii}(2p) = -15,75$ eV	Oxygène du carbonyle	$H_{ii}(2s) \sim -26,5$ eV $H_{ii}(2p) \sim -11,0$ eV
		Oxygène de l'hydroxyle	$H_{ii}(2s) \sim -29,0$ eV $H_{ii}(2p) \sim -13,0$ eV

TABLEAU I-4

Le problème revient alors à transférer ces différences dans les jeux de paramètres utilisés en méthode E.H.T.. Remarquons que les paramètres usuels de l'oxygène, quand cet atome est engagé dans un groupement autre que le groupement carbonyle, permettent d'effectuer des calculs cohérents. Nous conserverons donc, pour ce type d'atome d'oxygène, les paramètres E.H.T. classiques, à savoir [(19),(20)] :

$$H_{ii}(2s) = - 32,3 \text{ eV}$$

$$H_{ii}(2p) = - 14,8 \text{ eV}$$

Ce sont alors les paramètres propres à un atome d'oxygène appartenant à un groupement carbonyle qu'il y a lieu de redéfinir. Nous proposons donc de prendre pour cet oxygène :

$$H_{ii}(2s) = -32,3 + 2,5 = - 29,8 \text{ eV}$$

$$H_{ii}(2p) = -14,8 + 2,0 = - 12,8 \text{ eV}$$

Il restait alors à étudier l'influence de cette nouvelle paramétrisation sur les calculs E.H.T. des molécules d'acide benzoïque et de benzaldéhyde.

I.-2-4-3 Corrections apportées par la nouvelle paramétrisation sur les moments dipolaires E.H.T. de l'acide benzoïque et de la benzaldéhyde

Le calcul des moments dipolaires E.H.T. des deux molécules, d'acide benzoïque d'une part, de benzaldéhyde d'autre part, conduit, après modification de la paramétrisation, aux résultats du tableau I-5.

Composé	$\mu_{calc.}$ (D)	$\mu_{exp.}$ (D)	K
C_6H_5-CHO	6,87	2,92	0,425
C_6H_5-COOH	3,73	1,61	0,432

TABLEAU I-V

Nous obtenons cette fois pour la constante K des valeurs compatibles avec la valeur moyenne trouvée précédemment (0,44).

I.-2-5 Détermination de la constante K

Si nous reprenons l'ensemble des résultats concernant les dérivés monosubstitués du benzène C_6H_5-X (tableau I-2 pour X = H,NO_2,NH_2,OH, CN,CH_3,F,Cl et Br et tableau I-5 pour X = CHO et COOH), nous pouvons évaluer avec plus de précision la valeur de la constante K, déterminer sa variance et estimer l'erreur probable commise. Nous obtenons :

$$K = 0,43 \pm 0,02$$

avec une déviation standard sur K = 0,015.

On peut également vérifier la relation 2 à l'aide d'une droite de régression linéaire : y = ax + b. Il vient :

$$\mu_{exp} = 0,434\ \mu_{calc.} + 0,006$$

avec un coefficient de régression r = 0,996.

On constate que le terme b est pratiquement négligeable.

Nous avons représenté sur la figure 1 la régression linéaire ci-dessus en y plaçant également les points correspondants aux moments de l'acide benzoïque et de la benzaldéhyde calculés sans correction des paramètres des oxygènes carbonyliques((-CHO)'et(-COOH)').

I.-2-6 Etude de la tranférabilité de la constante K

La détermination de la constante K étant acquise, il restait à la justifier, en comparant les moments dipolaires évalués à l'aide de la relation 2 avec les moments expérimentaux pour un certain nombre de composés n'appartenant pas à la série benzénique. Nous avons choisi pour ce travail la série des méthanes substitués CH_3-X auxquels nous avons ajouté les molécules d'eau, de nitroéthylène et de dinitro-2,2'-biphényle.

Les géométries utilisées sont les géométries expérimentales, issues de "Interatomic Distances" (23) pour les méthanes substitués et la molécule d'eau, proposées par HESS et Coll. (29) pour le nitroéthylène et par LITTLEJOHN et SMITH (30) pour le dinitro-2,2'-biphényle.

Les moments dipolaires expérimentaux sont extraits des références (24) et (25) pour les méthanes substitués et l'eau, de la référence (29) pour le nitroéthylène et de la référence (30) pour le dinitro-2,2'-biphényle.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I-6.

La droite de régression linéaire est alors :

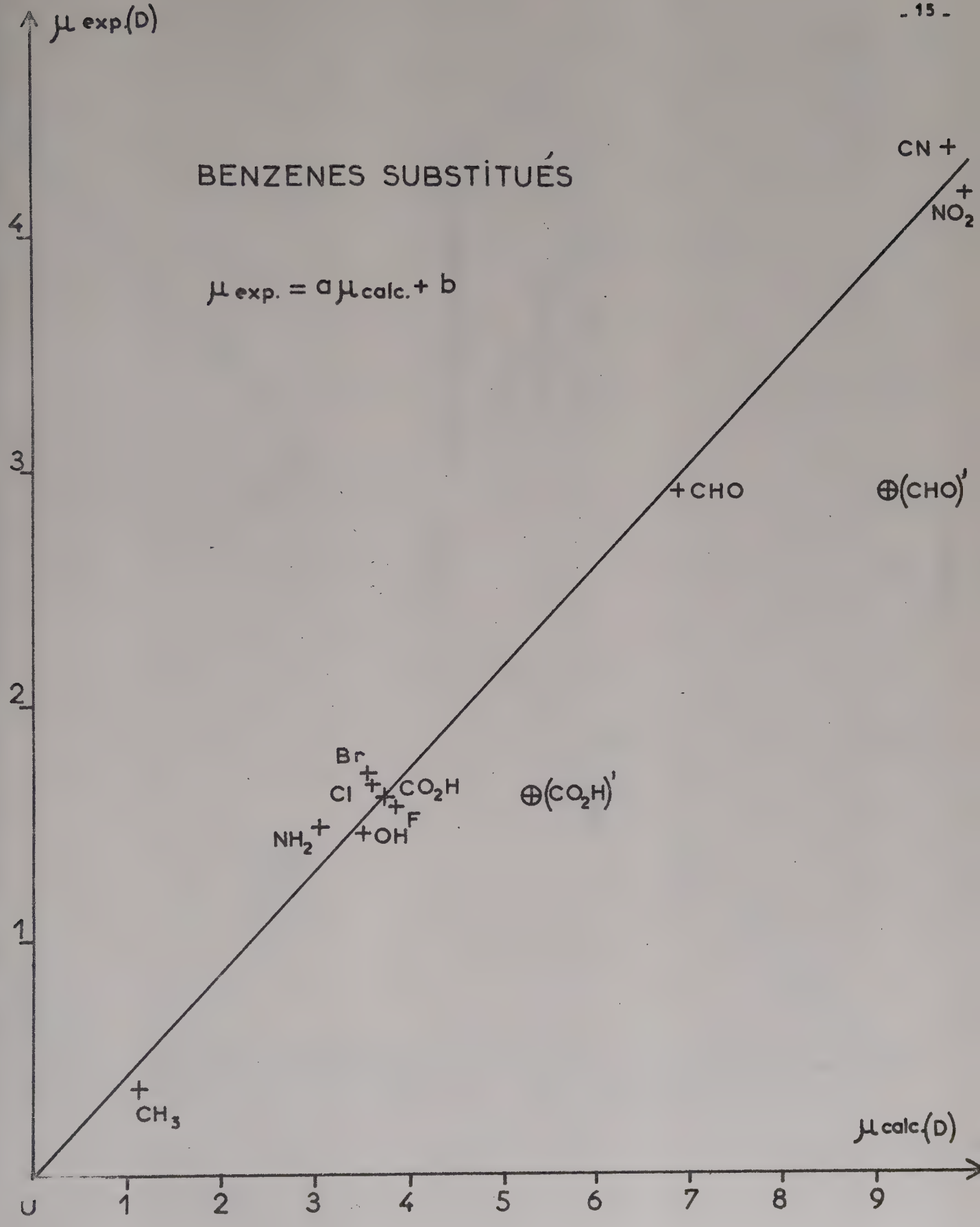
$$\mu_{exp.} = 0{,}949\ \mu_{calc.} + 0{,}006$$

avec un coéfficient de régression $r = 0{,}991$.

On constate que le coefficient b reste négligeable et le coefficient a est sensiblement égal à l'unité.

La figure 2 permet d'apprécier la valeur de l'accord entre moments expérimentaux et calculés.

Notons que les calculs E.H.T. des molécules d'acide acétique et d'acétaldéhyde ont été effectués en utilisant pour les oxygènes carbonyliques la nouvelle paramétrisation. Nous pouvons d'ailleurs, à titre indica-


μ exp.(D)
BENZENES SUBSTITUÉS
μ exp. = a μ calc. + b
CN +
+ NO2
+ CHO
⊕(CHO)'
Br
Cl
+ CO2H
⊕(CO2H)'
+ F
NH2 +
+ OH
+ CH3
μ calc.(D)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

_ Figure 1 _

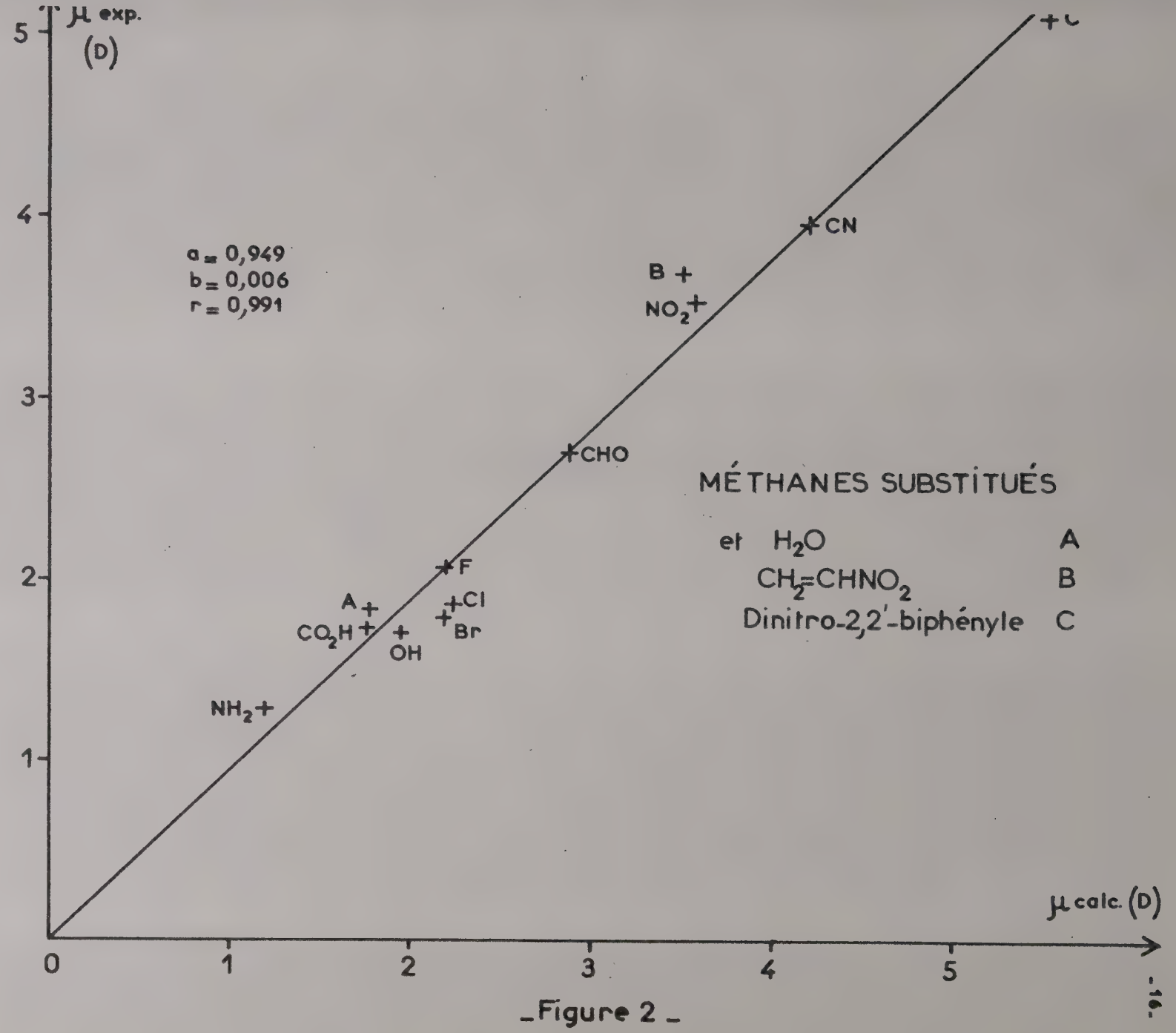

μ exp. (D)
μ calc. (D)
a = 0,949
b = 0,006
r = 0,991
MÉTHANES SUBSTITUÉS
et H2O A
CH2=CHNO2 B
Dinitro-2,2'-biphényle C
NH2
CO2H
A
OH
F
Cl
Br
CHO
B
NO2
CN
C
0
1
2
3
4
5

Figure 2

tif, comparer les résultats obtenus ($\mu_{calc.1}$) aux résultats des mêmes calculs ($\mu_{calc.2}$) effectués à partir des paramètres classiques E.H.T. (tableau I-7).

Composé	$\mu_{calc.} = K\ \mu_{calc.(EHT)}$ (D)	$\mu_{exp.}$ (D)
CH_3-H	0	0
CH_3-NO_2	3,57	3,54
CH_3-NH_2	1,20	1,28
CH_3-OH	1,95	1,71
CH_3-CN	4,18	3,97
CH_3-F	2,19	2,07
CH_3-Cl	2,24	1,87
CH_3-Br	2,18	1,80
CH_3-CHO	2,88	2,72
CH_3-COOH	1,76	1,74
H_2O	1,77	1,84
$CH_2=CH-NO_2$	3,51	3,70
$C_{12}H_8N_2O_4$	5,52	5,10

TABLEAU I-6

Composé	$\mu_{exp.}$ (D)	$\mu_{calc.1(EHT)}$ (D)	$\mu_{calc.2(EHT)}$ (D)	K_1	K_2
CH_3-CHO	2,72	6,69	8,26	0,41	0,33
CH_3-COOH	1,74	4,09	5,26	0,43	0,33

TABLEAU I-7

Les valeurs des constantes K_1 et K_2 sont donc tout à fait comparables à celles obtenues dans le cas des molécules de benzaldéhyde et d'acide benzoïque.

L'ensemble de ces résultats, tout en confirmant les remarques de A. PULLMAN et D.B. BOYD, apporte un support significatif à notre hypothèse de départ. Dans la suite de notre travail, nous utiliserons désormais comme moments calculés les moments déterminés à partir de la relation :

$$\mu_{calc.} = 0{,}43\ \mu_{calc.(E.H.T.)}$$

I.-3 Etude des forces acides dans le cadre de la méthode E.H.T.

Comme nous l'avons déjà fait pour les moments dipolaires, nous avons également cherché à tester la méthode E.H.T. sur le problème des forces acides. Pour ce faire, nous avons entrepris l'étude, dans le cadre de cette méthode, de l'influence de la substitution sur les constantes de dissociation des acides benzoïques substitués en para et en méta.

I.-3-1 Généralités

L'interprétation des forces acides a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Nous suivrons ici l'analyse faite par R. DAUDEL (31).

Notre propos est l'évaluation des quantités $D_H^X(pK)$, c'est-à-dire des variations avec la substitution du pK_a des acides benzoïques substitués. Ces variations peuvent être représentées par l'expression suivante :

$$D_H^X(pK) = pK_X - pK_H = -\rho\sigma_X = -\frac{1}{2{,}303\ RT}\left[D_H^X(\Delta W_1) + D_H^X(\Delta W_2)\right] \qquad 12$$

dans laquelle :

- ρ ne dépend que de la nature de la réaction ou de l'équilibre, du milieu et de la température.
- σ_X ne dépend que de la nature du substituant et de sa position par rapport à la fonction.
- ΔW_1 représente la variation des énergies de vibration, de rotation, de translation et de l'énergie électronique quand on passe de la molécule à l'ion.

- ΔW_2 représente la variation de l'énergie de solvatation.

C.R. GUERILLOT (32) a montré que dans le cas des acides benzoïques substitués en méta et en para, la quantité ΔW_1 se réduisait à la variation d'énergie électronique ($\Delta W_{él.}$).

R. DAUDEL (31) a montré que la quantité ΔW_2 pouvait s'exprimer à l'aide de la seule variation d'énergie de solvatation d'origine électrostatique ($\Delta W_{solv.}$).

Certains auteurs ayant tenté d'établir, avec plus ou moins de succès, une relation linéaire entre les quantités σ_X et $D_H^X(\Delta W_{él.})$, nous avons pensé qu'il était intéressant, dans un premier temps, d'étudier l'influence sur la substitution de la seule variation d'énergie électronique.

I.-3-2 Etude de l'influence sur la force acide de la variation d'énergie électronique

I.-3-2-1 Principe des calculs. Paramétrisation. Géométries

Les calculs E.H.T. ont été effectués pour chaque acide benzoïque substitué sur la molécule neutre d'une part, sur l'ion d'autre part, nous permettant ainsi d'évaluer dans chaque cas la quantité :

$$\Delta W_{él.} = W'_{él.} - W_{él.}$$

$W'_{él.}$ représentant l'énergie électronique de l'ion, $W_{él.}$ l'énergie électronique de la molécule neutre.

Les paramètres utilisés pour l'ensemble des atomes concernés sont les paramètres du tableau I-1. Pour les oxygènes des groupements carboxylique et carboxylate, les valeurs des $H_{ii}(2s)$ et $H_{ii}(2p)$ sont réunies dans le tableau I-8.

	Forme neutre	Forme ionisée
Oxygène carbonylique	$H_{ii}(2s)$ = -29,800 eV $H_{ii}(2p)$ = -12,800 eV	$H_{ii}(2s)$ = -31,050 eV $H_{ii}(2p)$ = -13,800 eV
Oxygène hydroxylique	$H_{ii}(2s)$ = -32,300 eV $H_{ii}(2p)$ = -14,800 eV	$H_{ii}(2s)$ = -31,050 eV $H_{ii}(2p)$ = -13,800 eV

TABLEAU I-8

Remarquons que si les paramètres des oxygènes hydroxyliques sont les paramètres usuels, ceux des oxygènes carbonyliques ayant les valeurs définies au paragraphe I.-2-4-2, nous avons pris la moyenne de ces paramètres dans le cas du groupement carboxylate.

Nous avons, d'autre part, conservé pour les différents groupements (-COOH, $-NO_2$, $-NH_2$, -OH, -CN, -F, -Cl et -Br) les géométries déjà utilisées dans le cas des dérivés monosubstitués du benzène (voir paragraphe I.-2-3-1).

Pour le groupement carboxylate, nous avons adopté la géométrie suivante :

distance C-O 1,27 Å (moyenne des distances $C=O_1$ et $C-O_2$ choisies pour le groupement carboxylique)

distance C-C 1,48 Å

Tous les angles égaux à 120°.

Dans le cas des acides méta benzoïques, nous avons effectué les calculs E.H.T. sur les molécules neutres substituées successivement en position 3 et en position 5. Les différences énergétiques observées sont faibles. Nous avons, cependant, toujours choisi la configuration correspondant à l'énergie la plus basse.

I.-3-2-2 Résultats

Les résultats obtenus sur l'ensemble de la série des dérivés para et méta substitués de l'acide benzoïque sont regroupés dans le tableau I-9, dans lequel on trouvera les valeurs des énergies $W_{él.}$, $W'_{él.}$ ainsi que les différences $\Delta W_{él.} = W'_{él.} - W_{él.}$. Nous avons noté, d'autre part (tableau I-10), les valeurs des différences :

$$D_H^X(\Delta W_{él.}) = (\Delta W_{él.})_X - (\Delta W_{él.})_H$$

ainsi que les valeurs des constantes de Hammett σ_X pour les différents substituants étudiés (33).

Si, à partir de ces résultats, nous étudions séparément les corrélations $\sigma_X = f\left[D_H^X(\Delta W_{él.})\right]$ pour chacune des deux séries para et méta, nous constatons, tout d'abord, que les résultats sont très acceptables pour la position para. En effet, la méthode des moindres carrés fournit dans ce cas les résultats suivants :

$$\sigma_X(p) = 76,33 \left[D_H^X(\Delta W_{él.}) \right] + 0,20$$

avec un coefficient de corrélation r = 0,97

Substituant	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)
-H	- 835,0342	- 831,1626	3,8716
p-NO_2	- 1166,1167	- 1162,2383	3,8784
p-NH_2	- 948,0352	944,1738	3,8614
p-OH	- 960,5723	- 956,7090	3,8633
p-CN	- 986,5137	- 982,6352	3,8785
p-F	- 991,1255	- 987,2549	3,8706
p-Cl	- 953,7148	- 949,8437	3,8711
p-Br	- 947,5225	- 943,6528	3,8697
m-NO_2	- 1166,1348	- 1162,2559	3,8789
m-NH_2	- 947,9473	- 944,0674	3,8799
m-OH	- 960,5454	- 956,6660	3,8794
m-CN	- 986,5220	- 982,6426	3,8794
m-F	- 991,1133	- 987,2335	3,8798
m-Cl	- 953,6807	- 949,8031	3,8776
m-Br	- 947,4863	- 943,6094	3,8769

TABLEAU I-9

Par contre, et les valeurs du tableau I-10 le laissaient facilement prévoir, dans le cas de la série méta, le coefficient de corrélation tombe à 0,26 ! Les résultats sont les suivants :

$$\sigma_X(m) = 28,48 \left[D_H^X(\Delta W_{él.}) \right] + 0,12$$

Pour l'ensemble des deux séries, nous obtenons :

$$\sigma_X(p+m) = 49,52 \left[D_H^X(\Delta W_{él.}) \right] + 0,08$$

avec r = 0,74

	Série para		Série méta	
X	$D_H^X(\Delta W_{él.})$ (eV)	σ_X	$D_H^X(\Delta W_{él.})$ (eV)	σ_X
-H	0	0	0	0
$-NO_2$	0,0068	0,79	0,0073	0,71
$-NH_2$	- 0,0102	- 0,66	0,0083	- 0,15
-OH	- 0,0083	- 0,35	0,0078	0,08
-CN	0,0069	0,68	0,0078	0,62
-F	- 0,0010	0,08	0,0082	0,35
-Cl	- 0,0005	0,23	0,0060	0,37
-Br	- 0,0019	0,23	0,0053	0,39

TABLEAU I-10

La figure 3 met nettement en évidence la discontinuité des résultats quand on passe de la série para à la série méta.

A ce sujet, nous devons faire les deux remarques suivantes :

1°) Il existe une bonne concordance entre nos résultats et ceux obtenus par KUTHAN et SKALA (34) sur la même série à l'aide d'une méthode LCAO-HMO mise au point par M.T. REETZ (35) : pour l'ensemble des composés étudiés (X = -H, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, -OH, $-OCH_3$, $-CH_3$, -Cl, -Br, -F, -CN et $-NO_2$), ces deux auteurs n'obtiennent de corrélation valable ($r = 0,94$) pour $pK = f(\Delta W_{él.})$ que dans le cas de la série des acides benzoïques substitués en para ; par contre, en série méta, ils n'observent pratiquement aucune variation des différences $\Delta W_{él.}$ quand on passe d'un substituant à un autre. Parallèlement, les tableaux I-9 et I-10 mettent en évidence les très faibles écarts entre les $\Delta W_{él.}$ calculées dans le cadre de la méthode E.H.T. pour les molécules neutres et les ions de la série méta.

2°) Il est, d'autre part, intéressant de noter les variations, en fonction de la substitution, des charges nettes sur les atomes principaux des groupements carboxylique et carboxylate, dans le cas des séries, para d'une part, méta

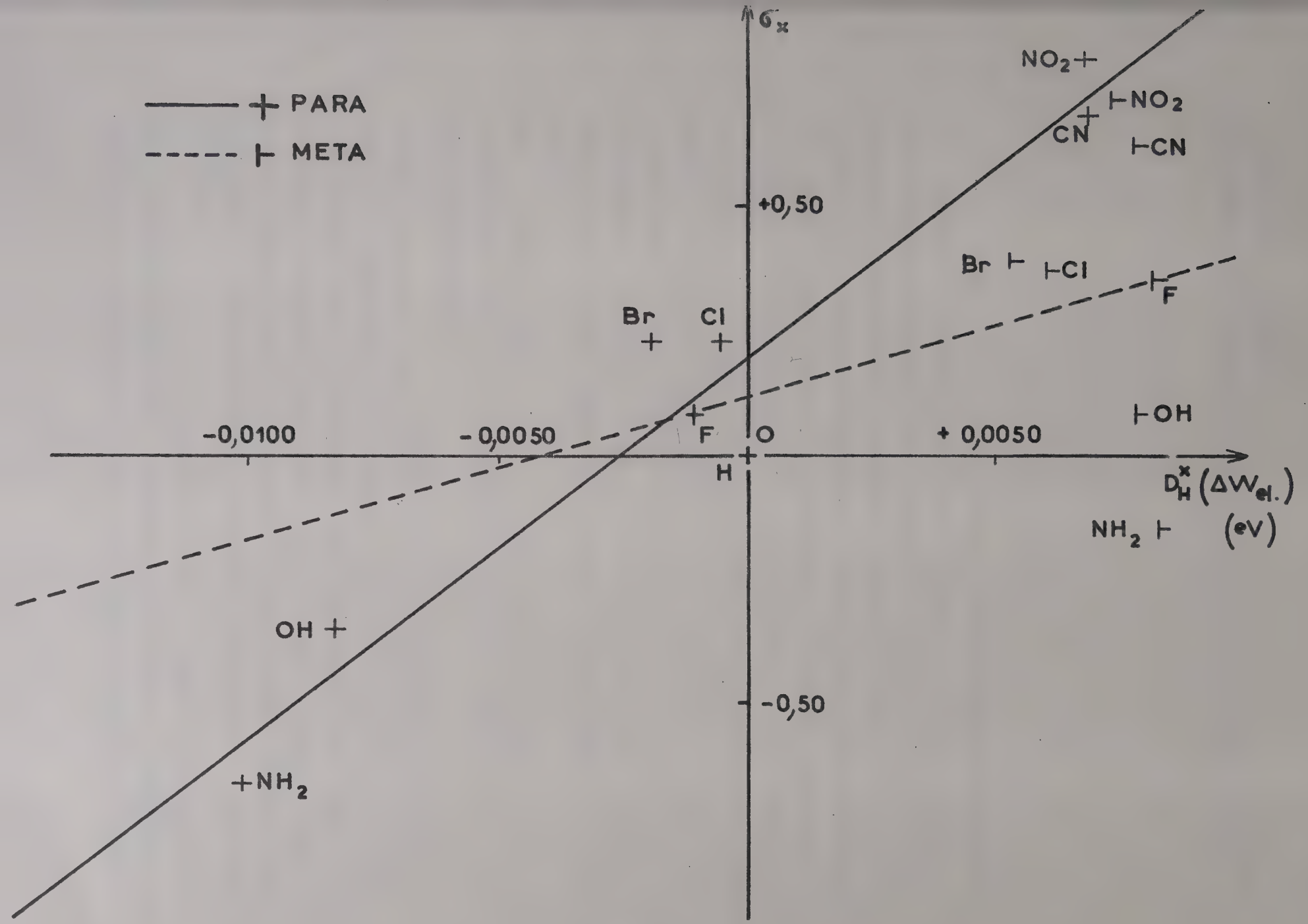
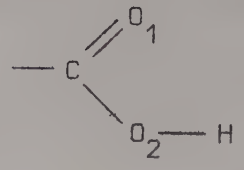

σx
PARA
META
NO2
NO2
CN
CN
+0,50
Br
Cl
Br
Cl
F
F
OH
-0,0100
-0,0050
F
O
+0,0050
H
Dx H (ΔWel.)
NH2
(eV)
OH
-0,50
NH2

Figure 3

d'autre part. Les valeurs de ces charges sont regroupées dans le tableau I-11, la numérotation utilisée étant la suivante (pour le groupement -COOH) :



A la lumière de ces résultats, nous constatons :

1°) que dans le cas de la série para, il existe une variation significative des charges nettes portées par les atomes de carbone et d'oxygène des deux groupements carboxylique et carboxylate, variation en accord avec les effets respectifs des différents substituants. En effet, des substituants possédant des doublets libres (tels que les groupements -F, -Cl, -Br, -OH et $-NH_2$) se comportent comme des donneurs d'électrons. On constate effectivement, dans ces différents cas, une augmentation de la charge négative nette sur les atomes d'oxygène des deux groupements (et bien sûr une diminution corrélative de la charge positive portée par l'atome de carbone). Par contre, les radicaux non saturés, tels que le groupement $-NO_2$ ou le groupement -CN peuvent jouer le rôle d'accepteurs d'électrons ; ce qui est effectivement mis en évidence ici par une diminution de la charge négative nette portée par les oxygènes des deux groupements.

2°) que dans le cas de la série méta, par contre, l'influence de la substitution semble nulle en ce qui concerne la répartition électronique sur chacun des deux groupements.

Précisons que ce phénomène avait déjà été mis en évidence, grâce à un calcul du même type sur la série des acides benzoïques para et méta substitués, par KRAYUSHKIN et coll. (36). Ces auteurs déduisaient de leurs résultats que l'ionisation en série méta était pratiquement indépendante de la polarisation des électrons σ et π sous l'influence du substituant, et qu'il fallait, dans ce cas, attribuer le rôle principal à un autre facteur, par exemple à l'action dipolaire réciproque de substituant et du groupement carboxylique.

Quoiqu'il en soit, il semble que les deux phénomènes (variations pratiquement négligeables vis à vis de la substitution des différences d'énergies électroniques entre molécule neutre et ion d'une part,

	Groupement carboxylique			Groupement carboxylate	
X	C	O_1	O_2	C	O
-H	1,118	- 0,9135	- 0,8105	1,216	- 1,163
p-NO_2	1,120	- 0,899	- 0,809	1,221	- 1,157
p-NH_2	1,099	- 0,940	- 0,816	1,1895	- 1,1765
p-OH	1,112	- 0,924	- 0,8125	1,2075	- 1,168
p-CN	1,119	- 0,906	- 0,810	1,219	- 1,160
p-F	1,115	- 0,9205	- 0,812	1,211	- 1,166
p-Cl	1,112	- 0,924	- 0,8125	1,207	- 1,168
p-Br	1,110	- 0,926	- 0,813	1,205	- 1,169
m-NO_2	1,119	- 0,914	- 0,810	1,217	- 1,163
m-NH_2	1,119	- 0,913	- 0,810	1,217	- 1,1625
m-OH	1,118	- 0,913	- 0,8105	1,216	- 1,163
m-CN	1,120	- 0,913	- 0,811	1,218	- 1,163
m-F	1,118	- 0,913	- 0,810	1,2165	- 1,163
m-Cl	1,118	- 0,913	- 0,810	1,217	- 1,163
m-Br	1,1185	- 0,913	- 0,810	1,217	- 1,163

TABLEAU I-11

des charges nettes sur les atomes des groupements carboxylique et carboxylate d'autre part) soient liés.

Ces résultats montrent en tout cas que la variation de l'énergie électronique lors de la dissociation n'est pas le seul terme important dont dépend la force acide. Il était donc intéressant, en particulier, d'étudier le rôle joué par la variation de l'énergie de solvatation dans le processus d'ionisation.

I.-3-3 Etude de l'influence sur la force acide de la variation d'énergie de solvatation

I.-3-3-1 Calcul de l'énergie de solvatation dans le cadre de la méthode E.H.T.

L'interprétation théorique des propriétés physicochimiques d'un soluté implique, dans un certain nombre de cas, l'évaluation de l'énergie de solvatation. Le calcul théorique de cette énergie est complexe. Il est donc hors de question de l'envisager si la fonction d'onde a été évaluée dans le cadre d'un modèle tel que la méthode E.H.T..

Toutefois, la formule électrostatique de Born, sous la forme proposée par HOIJTINK et coll. (37) semble pouvoir permettre un calcul suffisamment précis des variations de cette énergie de solvatation dans le cas d'une transformation du système moléculaire (dissociation d'une fonction acide, par exemple).

On trouvera une justification plus complète de cette hypothèse en consultant les références suivantes : (38), (39), (40). Notons seulement que l'énergie de solvatation d'une molécule est composée de trois termes principaux :

- l'énergie de formation d'une cavité dans le diélectrique
- l'énergie résultant de la réorganisation des molécules de solvant coordonnées avec la molécule étudiée
- l'énergie due à l'interaction de la charge électronique avec le diélectrique.

En admettant que les tailles respectives de la molécule et de l'ion sont voisines, les variations correspondantes des deux premiers termes seront pratiquement nulles. La variation du troisième terme, par contre, est importante ; ce dernier sera considéré comme le seul responsable des valeurs des différences $\Delta W_{solv.}$ entre les énergies de solvatation de l'ion et de la molécule neutre.

L'énergie d'interaction électrostatique doit être fonction de la constante diélectrique D du solvant, de la taille, de la géométrie et de la distribution électronique sur la molécule solvatée. Pour tenir compte de ces différents effets, on suppose chaque molécule, dans le solvant, constituée par un système d'ions atomiques porteurs d'une charge égale à la charge nette Q_r issue des calculs. La formule de HOIJTINK s'écrit alors :

$$W_{solv.} = -\left[\sum_r \frac{Q_r^2}{2R_r} + \sum_r \sum_{s>r} \frac{Q_r Q_s}{R_{rs}}\right] \left(1 - \frac{1}{D}\right) \qquad 13$$

formule dans laquelle R_r représente le "rayon effectif" de l'ion et R_{rs} la distance entre les atomes r et s.

La méthode E.H.T. nous fournit les charges nettes Q_r et sa mise en oeuvre suppose la connaissance des positions des atomes et donc des distances R_{rs}. Le problème revient donc à évaluer les rayons effectifs R_r.

Ce rayon effectif R_r correspond, dans la théorie de Born, au rayon de la cavité sphérique contenant le $r^{ième}$ ion, cavité dont la création dans le diélectrique conduit à la variation de l'énergie. Vu dans le cadre d'une méthode quantique, cette cavité peut s'assimiler à une sphère dans laquelle on aura une probabilité τ de trouver les électrons appartenant à l'atome considéré. On voit donc l'analogie entre cette interprétation et la théorie des loges.

En méthode E.H.T., les orbitales atomiques étant assimilées à des orbitales de Slater, la probabilité τ de trouver ces électrons à l'intérieur d'une sphère de rayon R s'écrit :

$$\tau = 1 - e^{-y} \sum_{N=0}^{2n} \frac{y^N}{N!} \qquad 14$$

$$\text{avec} \quad y = 2\,(\xi_r^\circ + k\,Q_r)\,R_r^Q \qquad 15$$

L'équation 14 permet, pour la probabilité τ fixée, de déterminer une série de valeurs de y correspondant aux différentes couches. Le rayon effectif R_r pour l'atome r étant calculé, à partir de l'équation 15 en fonction de l'exposant de Slater de l'atome neutre r (ξ_r°) et de la charge nette Q_r effective de celui-ci, la constante k introduite ici étant une constante d'écran égale à 0,30 pour n=1 et 0,35 pour les autres valeurs de n.

R. DAUDEL et coll. (41) choisissent, pour définir une loge, des probabilités variant de 0,92 à 0,95. En conséquence, puisque nous définissons ici une sorte de loge dans laquelle se trouveront les électrons superficiels de l'atome considéré dans la molécule, il nous a paru raisonnable d'adopter la valeur $\tau = 0,95$.

L'équation 14 conduit alors aux résultats suivants :

$n = 1 \quad y = 3,32$

$n = 2 \quad y = 4,83$

$n = 3 \quad y = 6,27$

$n = 4 \quad y = 7,63$

Enfin, nous avons vu (paragraphes I-2-5, I-2-6 et I-2-7) que le moment dipolaire vrai pouvait se déduire du moment dipolaire calculé par la méthode E.H.T. à l'aide de la relation :

$$\mu_{vrai} = 0,43 \ \mu_{calc.(EHT)}$$

ce qui signifie, qu'en première approximation, cette méthode fournit un diagramme de charges nettes homothétiques du diagramme réel à un facteur 0,43 près.

Les charges apparaissant dans la formule 13 étant des charges nettes, le coefficient 0,43 s'applique donc ici et on doit modifier les formules 13 et 15 pour en tenir compte. Elles deviennent :

$$W_{solv.} = - 0,18 \left[\sum_r \frac{Q_r^2}{2R_r} + \sum_r \sum_{s>r} \frac{Q_r Q_s}{R_{rs}} \right] \left(1 - \frac{1}{D}\right) \qquad 16$$

$$\text{et} \quad y = 2 \left(\xi_r^\circ + 0,43 \ k \ Q_r\right) R_r^Q \qquad 17$$

I.-3-3-2 Résultats obtenus sur la série des acides benzoïques para et méta substitués

Les résultats sont regroupés dans le tableau I-12 dans lequel nous avons noté pour chaque substituant les valeurs des énergies de solvatation de la molécule neutre ($W_{solv.}$) et de l'ion ($W'_{solv.}$) ainsi que les différences $\Delta W_{solv.} = (W'_{solv.} - W_{solv.})$, $\Delta W_{él.}$ et $\Delta W_T = (\Delta W_{él.} + \Delta W_{solv.})$ correspondantes. Les calculs ont été effectués en prenant pour valeur de la constante diélectrique : $D_{H_2O}(25°C) = 78,54$ (42).

On trouvera, d'autre part, dans le tableau I-13 les valeurs des différences $D_H^X(\Delta W_T)$ et les constantes σ_X correspondantes.

X	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	ΔW_T (eV)
-H	0,8540	- 0,2096	- 1,0636	3,8716	2,8080
p-NO_2	0,9397	0,0086	- 0,9311	3,8784	2,9473
p-NH_2	1,3839	0,2066	- 1,1773	3,8614	2,6841
p-OH	1,3031	0,2303	- 1,0728	3,8633	2,7905
p-CN	0,9842	0,0204	- 0,9638	3,8785	2,9147
p-F	0,8649	- 0,1608	- 1,0257	3,8706	2,8449
p-Cl	0,9244	- 0,1419	- 1,0663	3,8711	2,8048
p-Br	0,9194	- 0,1651	- 1,0845	3,8697	2,7852
m-NO_2	0,9226	- 0,0314	- 0,9540	3,8789	2,9249
m-NH_2	1,3787	0,2754	- 1,1033	3,8799	2,7766
m-OH	1,2673	0,2098	- 1,0575	3,8794	2,8219
m-CN	0,9797	0,0069	- 0,9728	3,8794	2,9066
m-F	0,8233	- 0,2003	- 1,0236	3,8798	2,8562
m-Cl	0,8984	- 0,1456	- 1,0440	3,8776	2,8336
m-Br	0,8984	- 0,1566	- 1,0550	3,8769	2,8219

TABLEAU I-12

Si l'on tient compte, cette fois, de la variation d'énergie de solvatation $\Delta W_{solv.}$ et que l'on cherche une relation linéaire entre les quantités σ_X et $D_H^X(\Delta W_T)$, l'examen du tableau I-13 et de la figure 4 nous montre que les résultats sont maintenant acceptables pour l'ensemble des substituants quelles que soient leurs positions, méta ou para. La méthode des moindres carrés conduit, en effet, à :

$$\sigma_X = 5,49 \left[D_H^X(\Delta W_T) \right] + 0,08$$

avec un coefficient de corrélation $r = 0,92$.

	SERIE PARA		SERIE META	
X	$D_H^X(\Delta W_T)$	σ_X	$D_H^X(\Delta W_T)$	σ_X
-H	0	0	0	0
$-NO_2$	0,1393	0,79	0,1169	0,71
$-NH_2$	- 0,1239	- 0,66	- 0,0314	- 0,15
-OH	- 0,0175	- 0,35	0,0139	0,08
-CN	0,1067	0,68	0,0986	0,62
-F	0,0369	0,08	0,0482	0,35
-Cl	- 0,0032	0,23	0,0256	0,37
-Br	- 0,0228	0,23	0,0139	0,39

TABLEAU I-13

Un tel résultat ne doit pas surprendre. En effet, il est bien connu que la dissociation d'un acide faible dépend dans une large mesure de la nature du solvant.

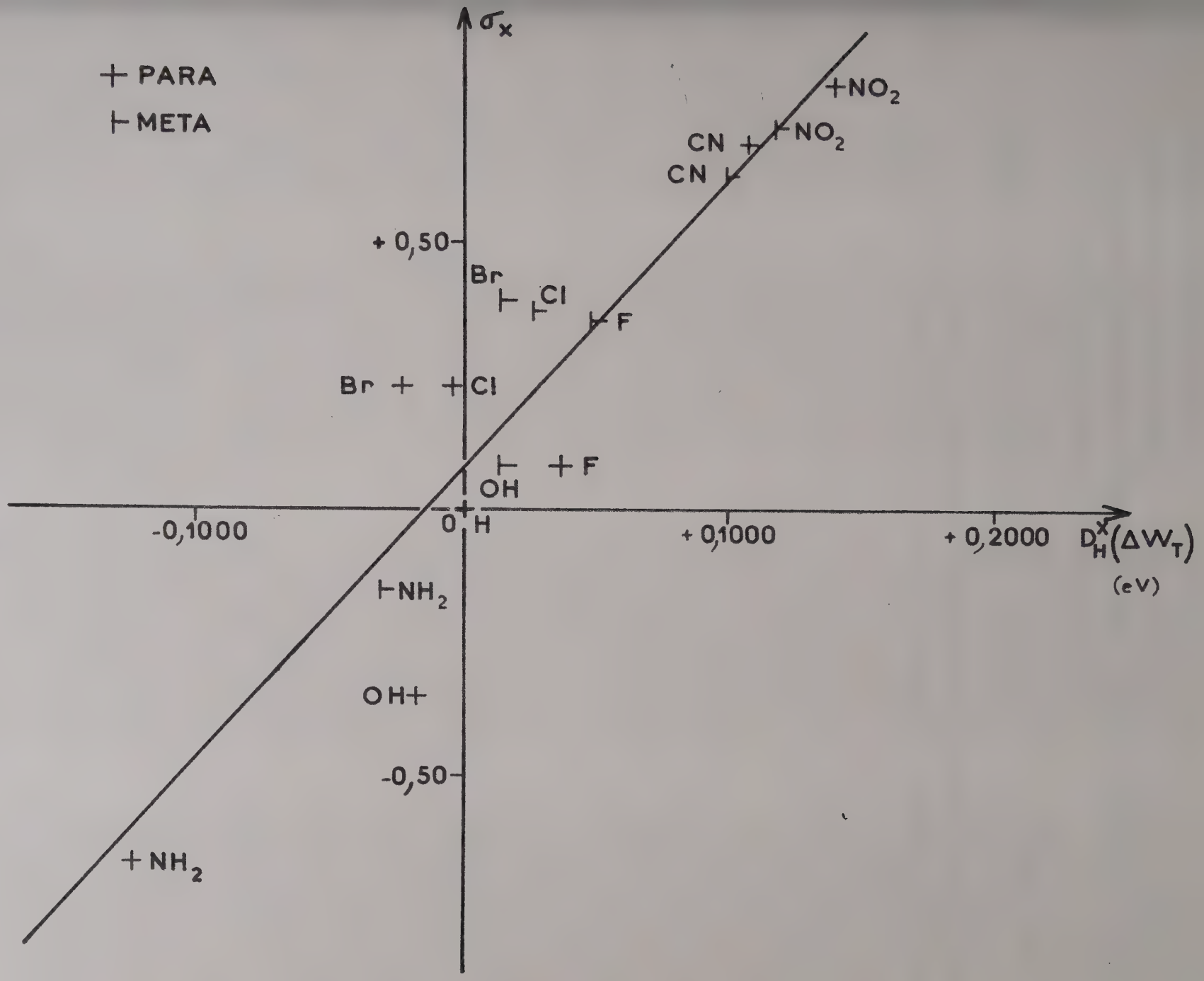
Remarquons enfin que C.R. GUERILLOT (32) avait émis l'hypothèse d'une proportionnalité des quantités appelées ici $D_H^X(\Delta W_{él.})$ et $D_H^X(\Delta W_{solv.})$. L'examen de nos résultats (tableau I-12) fait apparaître que si une telle proportionnalité peut être à la rigueur envisagée pour les dérivés para substitués, elle n'existe pas pour les dérivés méta. En conséquence, nous pensons que cette hypothèse devra être abandonnée.

I.-4 Conclusions

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette série de tests préliminaires sur la méthode E.H.T. sont les suivantes : cette méthode, appliquée à l'étude théorique de composés dont la géométrie moléculaire est connue,

1°) permet de rendre compte avec une bonne approximation des moments dipolaires expérimentaux en introduisant la relation suivante :

$$\mu_{théorique} = (0,43 \pm 0,02)\ \mu_{calc.(EHT)}$$


σx
+ PARA
⊢ META
+NO2
CN +
⊢NO2
CN ⊢
+ 0,50
Br
⊢ ⊢Cl
⊢F
Br + +Cl
⊢ +F
OH
-0,1000
0
+H
+ 0,1000
+ 0,2000
D_H^X(ΔW_T)
(eV)
⊢NH2
OH+
-0,50
+NH2

_ Figure 4 _

2°) est également utilisable pour l'interprétation théorique des forces acides, à condition d'introduire dans le calcul la variation d'énergie de solvatation intervenant au cours de la dissociation, cette variation pouvant être calculée à partir des résultats fournis par le calcul E.H.T..

Nous pouvons donc considérer qu'il est possible de répondre par l'affirmative à la première question posée.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une série de Notes aux Comptes Rendus de l'Acadamie des Sciences [(43),(44),(45)].

- *CHAPITRE DEUXIEME* -

II.- PREPARATION DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2', NON SUBSTITUE, MONOSUBSTITUES EN POSITION 4 ET DISUBSTITUES EN POSITIONS 4,4'.

II.-1 Exposé général

La préparation de ces différents produits a été menée à bien grâce à l'utilisation de méthodes classiques exposées en détail dans les pages suivantes. Le tableau II-1 résume cette série de synthèses.

Le produit de base de l'ensemble de nos synthèses est le phénanthrène (I).

Dans une première étape, nous préparons la phénanthraquinone-9,10 (II) en oxydant partiellement le phénanthrène par le bichromate de potassium en milieu sulfurique.

Par nitrations de la phénanthraquinone-9,10 :

- par l'acide nitrique de densité 1,38 d'une part
- par l'acide nitrique de densité 1,52 d'autre part

nous obtenons respectivement la nitro-2 phénanthraquinone-9,10 (III) et la dinitro-2,7 phénanthraquinone-9,10 (IV).

Une nouvelle oxydation des phénanthraquinones (II),(III) et (IV) ainsi obtenues nous conduit, par rupture de la liaison 9-10 et la formation de deux groupements carboxyliques, aux acides biphényle dicarboxyliques-2,2', non substitué (V), mononitré en position 4 (VI) et dinitré en positions 4,4' (VII).

La réduction des dérivés nitrés, par action de la poudre d'étain et de l'acide chlorhydrique, nous permet d'obtenir les chlorhydrates des acides aminés correspondants (VIII) et (IX), qui par diazotations nous conduisent aux dérivés monochloré (X) et dichloré (XI), monobromé (XII) et dibromé (XIII).

II.-2 Partie expérimentale

II.-2-1 Phénanthraquinone-9,10 (II)

Ce produit a été préparé selon la méthode décrite par H.W. UNDERWOOD et E.L. KOCHMANN (46) d'une part, par F.J. MOORE et E.H. HUNTRESS (47) d'autre part : action du bichromate de potassium en milieu sulfurique sur le phénanthrène à chaud, et purification du produit brut obtenu par dissolution

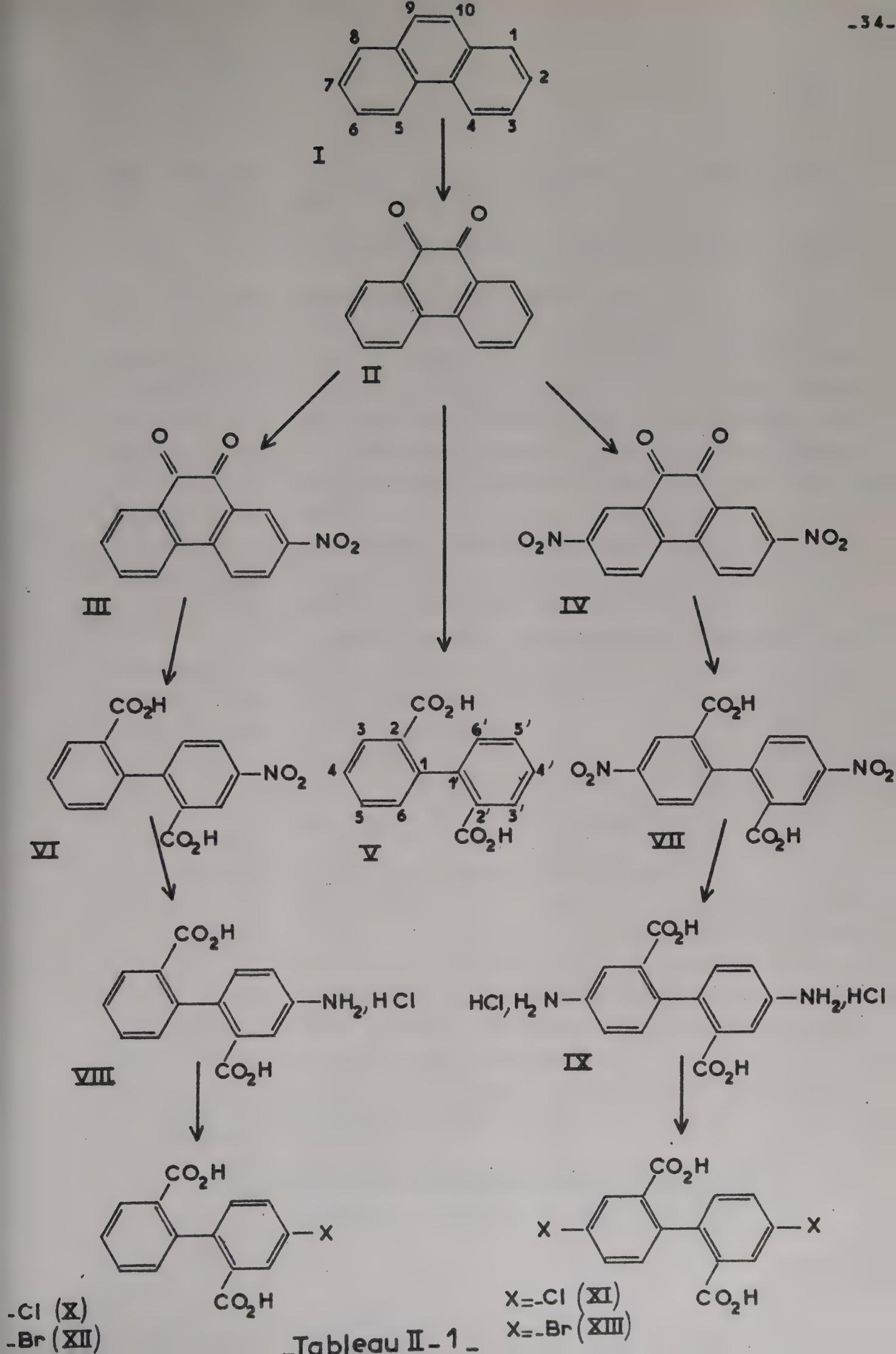


Tableau II-1

dans une solution de bisulfite de sodium et acidification, après filtration, par une solution d'acide sulfurique à 50 %.

F = 207° (Litt.(46) F = 201-204° - litt.(47) F = 206-207°). Rendement : 50 %.

II.-2-2 Nitro-2 phénanthraquinone-9,10 (III)

La méthode utilisée est celle décrite par COURTOT(48) : chauffage à l'ébullition de la phénanthraquinone-9,10 avec de l'acide nitrique de densité 1,38. La liqueur ainsi obtenue, mélangée à l'eau, laisse précipiter un produit jaune orangé, constitué d'un mélange de nitro-2 et de nitro-4 phénanthraquinones que l'on sépare par chauffage à l'ébullition avec de l'alcool à 95°, la nitro-4 phénanthraquinone, plus soluble entre en solution, tandis que la nitro-2 reste insoluble.

F = 257° (Litt.(48) F = 256-258°).Rendement : 60 %.

II.-2-3 Dinitro-2,7 phénanthraquinone-9,10 (IV)

J. SCHMIDT et A. KÄMPF (49) ont proposé la technique suivante: chauffage à l'ébullition d'un mélange d'acide sulfurique concentré (d = 1,83), d'acide nitrique de densité 1,52 et de phénanthraquinone-9,10. Le précipité jaune,obtenu après avoir versé le mélange réactionnel sur de l'eau glacée, est constitué par un mélange des dinitro-2,7 et dinitro-4,5 phénanthraquinones-9,10, que l'on sépare par dissolutions fractionnées dans l'acide acétique.

F = 303° (Litt.(49) F = 300-303°).Rendement : 45 %.

II.-2-4 Acide biphényle dicarboxylique-2,2' (V)

Cet acide est obtenu par action, à une température de 125°, du bichromate de potassium en milieu sulfurique sur une solution de phénanthraquinone-9,10 dans l'acide acétique glacial. Après refroidissement, l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' qui précipite est débarrassé de la quinone restante par extraction de l'acide à l'aide d'une solution saturée de carbonate de sodium et reprécipitation par l'acide chlorhydrique.

F (après recristallisation dans un mélange hydro-alcoolique à 50 %) = 228° (Litt.(46),(50)F = 227-228°). Rendement : 60 %.

II.-2-5 Acide nitro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (VI)

La technique proposée par J. NUNN, K. SCHOFIELD et

R.S. THEOBALD (51) consiste à faire agir, comme dans le cas précédent, du bichromate de potassium en milieu sulfurique sur la nitro-2 phénanthraquinone -9,10, le mélange réactionnel étant maintenu à l'ébullition pendant environ 5 heures. La recristallisation du produit brut dans un mélange hydro-alcoolique à 50 % conduit à l'acide nitro-4 biphényle dicarboxylique avec un rendement voisin de 85 %.

F = 217° (Litt.(51) F = 216-217°).

II.-2-6 Acide dinitro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (VII)

L'action à chaud du bichromate de potassium en milieu sulfurique sur la dinitro-2,7 phénanthraquinone-9,10 en solution dans l'acide acétique conduit, après purification du produit brut obtenu à l'aide d'une solution de carbonate de sodium et recristallisation dans un mélange hydro-alcoolique à 50 %, à l'acide dinitro-4,4' biphényle dicarboxylique pur avec un rendement voisin de 80 %.

F = 253-254° (Litt.(46) F = 253°).

II.-2-7 Chlorhydrate de l'acide amino-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (VIII)

La réduction à chaud de l'acide nitro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' par la poudre d'étain en milieu chlorhydrique conduit au chlorhydrate de l'acide amino-4 biphényle dicarboxylique-2,2' que l'on obtient pur, après recristallisation dans une solution d'acide chlorhydrique à 15 %, avec un rendement de 50 %.

Analyse $C_{14} H_{12} O_4 N Cl$								
Calc. %	C	57,25	H	4,12	O	21,79	N	4,77
Tr.		57,10		4,09		21,85		4,94

II.-2-8 Chlorhydrate de l'acide diamino-4,4' biphényle dicarboxylique -2,2' (IX)

En réduisant comme dans le cas précédent l'acide dinitro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2', on obtient le chlorhydrate de l'acide diamino -4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' avec un rendement de 45 % après une recristallisation dans l'acide chlorhydrique à 15 %.

Analyse $C_{14} H_{14} O_4 N_2 Cl_2$

Calc. %	C	48,71	H	4,09	O	18,54	N	8,11
Tr.		48,34		4,21		18,53		8,41

II.-2-9 Acide chloro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (X)

Cet acide est préparé par diazotation du chlorhydrate de l'acide amino-4 biphényle dicarboxylique-2,2' : 3 g du chlorhydrate (VIII) sont mis en suspension dans 30 cm^3 d'eau et 6 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. La diazotation est effectuée, à 0°, à l'aide d'une solution de 2 g de nitrite de sodium dans 5 à 6 cm^3 d'eau. La solution du sel de diazonium ainsi obtenue est alors versée lentement dans une solution chaude de 6 g de chlorure cuivreux dans 25 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le dégagement d'azote coïncide avec l'apparition d'un précipité brun qui, après refroidissement, est filtré, lavé à l'eau et dissous dans une solution de carbonate de sodium à 20 %. Après filtration, l'acide chloro-4biphényle dicarboxylique-2,2' est obtenu par acidification (par l'acide sulfurique à 50 %) de la solution basique.

F (après recristallisation dans un mélange hydro-alcoolique à 50 %) = 244° (Litt.(52) F = 237°). Rendement : 50 %.

II.-2-10 Acide dichloro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XI)

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation de l'acide (X) à partir du chlorhydrate (VIII), les quantités utilisées étant ici les suivantes : 5 g du chlorhydrate (IX), dans 50 cm^3 d'eau et 10 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, auxquels on ajoute à 0° une solution de 2,4 g de nitrite de sodium dans 5 à 6 cm^3 d'eau, la solution de sel de diazonium étant versée dans une solution chaude de 20 g de chlorure cuivreux dans 100 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré.

F (après plusieurs recristallisations dans des mélanges hydro-alcooliques à 50 %) = 265° (Litt.(53) F = 264-265°). Rendement : 60 %.

II.-2-11 Acide bromo-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XII)

La diazotation est effectuée cette fois, non plus sur le chlorhydrate de l'acide aminé, mais sur l'acide amino-4 biphényle dicarboxylique (que l'on obtient en dissolvant le chlorhydrate dans un léger excès d'ammoniac à 50 %, la solution basique étant ensuite acidifiée très lentement par l'acide acétique glacial).

On diazote alors, à l'aide de 5 cm^3 d'une solution de nitrite de solium à 150 g par litre, 3 g d'acide amino-4 dans 21 cm^3 d'acide bromhydrique à 40 % et 14 cm^3 d'eau. La solution jaune-orangée obtenue est alors ver-

sée dans une solution bouillante de 2 g de bromure cuivreux dans 14 cm^3 d'acide bromhydrique à 40 %. L'acide recueilli après refroidissement est, après lavage à l'eau, recristallisé dans l'alcool à 95°.

F = 240° (Litt.(54) F = 238-239°). Rendement voisin de 80 %.

II.-2-12 Acide dibromo-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XIII)

Le processus est le même que celui utilisé pour la préparation de l'acide (XII), les quantités des différents produits utilisés étant les suivantes : 4,3 g d'acide diamino-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' dans 60 cm^3 d'acide bromhydrique à 40 % et 40 cm^3 d'eau sont diazotés par une solution de 5 g de nitrite de sodium dans 10 cm^3 d'eau et la solution obtenue est versée dans un mélange de 10 g de bromure cuivreux et 50 cm^3 d'acide bromhydrique à 50 % à l'ébullition.

F (Mélange hydro-alcoolique à 50 %) = 277° (Litt.(55) F = 277-278°).
Rendement : 84 %.

- *CHAPITRE TROISIEME* -

III.- PREPARATION DES DIPHENIMIDES, NON SUBSTITUEE, MONOSUBSTITUEES EN POSITION 4 ET DISUBSTITUEES EN POSITIONS 4,4'.

III.-1 Exposé général

Le passage de l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' substitué ou non substitué à l'imide correspondante s'effectue en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, nous préparons l'anhydride, soit par action de l'anhydride acétique ou d'un mélange anhydride acétique-acide acétique sur le diacide de départ (ceci étant le cas pour les anhydrides (XIV),(XV),(XVI), (XVII),(XIX) et (XX)), soit, et c'est le cas pour l'anhydride du dérivé dinitré (XVIII), en passant par l'intermédiaire du dichlorure d'acide, (obtenu par action à chaud du chlorure de thionyle sur le diacide), le mélange dichlorure d'acide-diacide réagissant à chaud en présence d'anhydride acétique pour donner l'anhydride correspondant.

Dans une second stade, l'anhydride, préparé précédemment, conduit, en présence d'ammoniaque, à l'acide amide dans le cas des dérivés symétriques ((XXVII),(XXVIII),(XXIX)), à un mélange des deux isomères de l'acide amide dans le cas des dérivés dissymétriques ((XXI) à (XXVI)).

Enfin, une nouvelle déshydratation, en présence d'un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique, des acides amides obtenus conduit aux différentes imides (non substituée, monosubstituées et disubstituées).

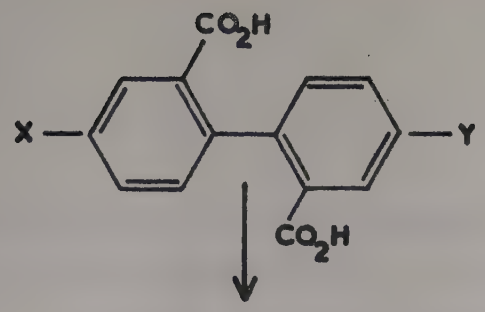
Le tableau III-1 résume cette série de synthèses.

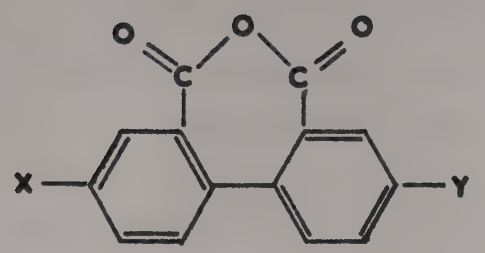
III.-2 Partie expérimentale

III.-2-1 Synthèse des anhydrides des acides biphényle dicarboxyliques-2,2', non substitué, monosubstitués en position 4 et disubstitués en position 4,4'

III.-2-1-1 Anhydride de l'acide biphényle dicarboxylique -2,2' (XIV)

25 g d'acide biphényle dicarboxylique-2,2' et 75 cm^3 d'anhydride acétique sont chauffés à l'ébullition sous reflux pendant 1 heure. L'anhydride (XIV) précipite sous forme de fines aiguilles après re-



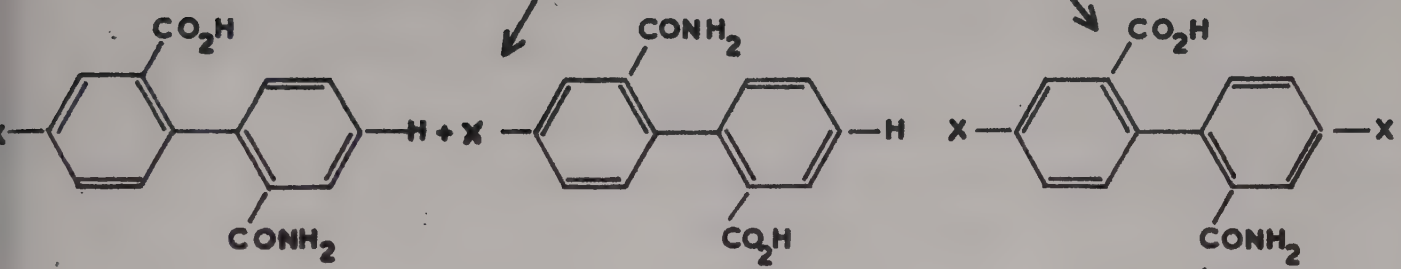


X= -H Y= -H (XIV)

—— Y= -NO_2 (XV) X=Y= -NO_2 (XVIII)

—— Y= -Cl (XVI) X=Y= -Cl (XIX)

—— Y= -Br (XVII) X=Y= -Br (XX)

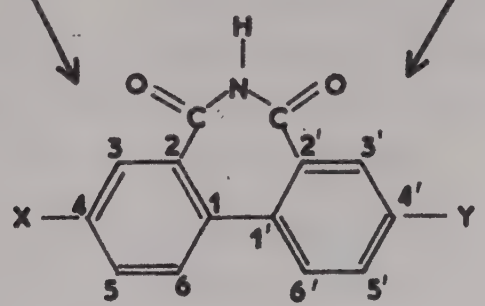


X= -NO_2 (XXI) X= -NO_2 (XXIV) X= -H (XXVII)

X= -Cl (XXII) X= -Cl (XXV) X= -NO_2 (XXVIII)

X= -Br (XXIII) X= -Br (XXVI) X= -Cl (XXIX)

X= -Br XXX



X= -H Y= -H (XXXI)

—— Y= -NO_2 (XXXII) X= Y= -NO_2 (XXXV)

—— Y= -Cl (XXXIII) X=Y= -Cl (XXXVI)

—— Y= -Br (XXXIV) X=Y= -Br (XXXVII)

_ Tableau III_1 _

froidissement de la solution obtenue. Le rendement, après recristallisation du produit brut dans l'acide acétique glacial, est d'environ 95 %.

F = 217° (Litt.(56) F = 217°).

III.-2-1-2 Anhydride de l'acide nitro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XV)

On opère comme précédemment avec 10 g d'acide mononitré et 50 cm^3 d'anhydride acétique. L'ébullition est maintenue 4 heures. L'anhydride (XV) est obtenu avec un rendement de 85 %.

F (anhydride acétique) = 208° (Litt.(47,57) F = 205-207°).

III.-2-1-3 Anhydride de l'acide chloro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XVI)

L'anhydride (XVI) est obtenu avec un rendement de 90 %,en chauffant sousreflux à l'ébullition pendant 1 heure 2,5 g du diacide (X) avec 20 cm^3 d'anhydride acétique.

F (anhydride acétique) = 244°.

III.-2-1-4 Anhydride de l'acide bromo-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XVII)

5 g de diacide (XII) et 60 cm^3 d'anhydride acétique chauffés 2 heures sous reflux conduisent, avec un rendement de 80 %, à l'anhydride (XVII) fondant à 245° après recristallisation dans l'anhydride acétique.

Nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques pour ces deux derniers composés. Il ne nous a, cependant, pas semblé indispensable de les faire analyser puisqu'il ne s'agissait là que d'un stade intermédiaire dans notre série de synthèses.

III.-2-1-5 Anhydride de l'acide dinitro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XVIII)

L'action, à chaud, sur le diacide (VII) de l'anhydride acétique ou d'un mélange anhydride acétique-acide acétique est inopérante. Par contre, il est possible, comme l'ont suggéré F. BELL et P.H. ROBINSON (57), d'obtenir cet anhydride en passant par l'intermédiaire du dichlorure du diacide (VII). Le processus utilisé est le suivant :

10 g de diacide (VII) et 150 cm^3 de chlorure de thionyle sont chauffés jusqu'à dissolution complète du diacide, l'ébullition étant alors prolongée de 2 heures. L'évaporation du chlorure de thionyle en excès donne un résidu que l'on reprend par le benzène. Cette solution laisse déposer le chlorure d'acide (F = 138°. Rendement = 87 %).

L'anhydride (XVIII) est alors préparé de la façon suivante :

5 g de diacide (VII) et 5,5 g de son chlorure d'acide finement pulvérisés et mélangés sont chauffés 36 heures sous reflux avec 60 cm^3 d'anhydride acétique. L'anhydride (XVIII), qui précipite lentement de la solution obtenue, est recristallisé dans le benzène.

F = 235° (Litt.(57) F = 233-235°). Rendement = 82 %.

III.-2-1-6 Anhydride de l'acide dichloro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XIX)

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation des anhydrides (XIV),(XV),(XVI) et (XVII), les quantités employées étant ici : 6,2 g de diacide (XI) et 350 cm^3 d'anhydride acétique.

F (anhydride acétique) = 308° (Litt.(53)F = 308-310°). Rendement = 82 %.

III.-2-1-7 Anhydride de l'acide dibromo-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XX)

Le chauffage sous reflux pendant 17 heures d'un mélange de 4,6 g de diacide (XIII), 22 cm^3 d'acide acétique et 45 cm^3 d'anhydride acétique conduit à l'anhydride (XX) avec un rendement de 87 %.

F (anhydride acétique) = 318° (Litt.(58) F = 316°).

III.-2-2 Synthèse des acides amides des acides biphényle dicarboxyliques-2,2', non substitué, monosubstitués en position 4 et disubstitués en positions 4,4'.

III.-2-2-1 Acide amide de l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' (XXVII)

Cet acide amide a été préparé selon la méthode décrite par H.W. UNDERWOOD et E.L. KOCHMANN (46) : 30 g d'anhydride (XIV),

30 g d'ammoniaque (d = 0,90) et 35 g d'eau sont chauffés à 110° pendant environ 1 heure. Après refroidissement, l'acide amide précipite par acidification de la solution obtenue avec de l'acide sulfurique à 20 %. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient, avec un rendement voisin de 95 %, un produit qui fond à 187° (Litt.(46)F = 187 - 187,5°).

III.-2-2-2 Acides amides de l'acide nitro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XXI) et (XXIV)

La technique utilisée est celle mise au point par F.J. MOORE et E.H. HUNTRESS(47) : A 10 g d'anhydride (XV), on ajoute lentement et sous agitation 40 cm^3 d'ammoniaque (d = 0,90), la température étant voisine de 0° ; la masse pâteuse, obtenue après maintien du mélange réactionnel au bain de glace pendant 1 heure environ après la fin de l'addition d'ammoniaque, est dissoute dans 100 cm^3 d'eau et on élimine l'excès d'ammoniaque dans la solution obtenue après filtration par neutralisation avec de l'acide acétique glacial. L'acidification lente de la solution par de l'acide chlorhydrique concentré conduit à un précipité blanc pâteux qui devient granuleux au bout de quelques heures et peut alors être aisément filtré. Après lavage à l'eau et séchage, le produit (obtenu avec un rendement de 80 %) fond à une température voisine de 170° (Litt.(47)F = 164-173°).

Il s'agit là, en fait, d'un mélange des deux isomères (XXI) et (XXIV).F.J. MOORE et E.H. HUNTRESS ont séparé les deux acides amides par dissolution fractionnée dans l'alcool absolu obtenant ainsi l'isomère (XXI) de point de fusion égal à 164-165° et l'isomère (XXIV) de point de fusion égal à 203°.

La séparation systématique de ces isomères n'a pas été faite au laboratoire, les acides amides ne constituant, en fait, que des composés intermédiaires. Nous avons, cependant, vérifié que les isomères (XXI) et (XXIV) conduisaient bien tous deux à l'imide cherchée.

III.-2-2-3 Acides amides de l'acide chloro-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XXII) et (XXV)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé dans le cas des acides amides mononitrés : A partir de 10 g d'anhydride (XVI) et 40 cm^3 d'ammoniaque (d = 0,90), on obtient cette fois, avec un rendement de 80 % un mélange d'isomères (XXII) et (XXV) dont la température de fusion est voisine de 210°.

III.-2-2-4 Acides amides de l'acide bromo-4 biphényle dicarboxylique-2,2' (XXIII) et (XXVI)

L'action de l'ammoniaque concentrée sur l'anhydride (XVII) conduit cette fois aux deux acides amides monobromés dont le mélange fond à 200° environ (Rendement = 61 %).

III.-2-2-5 Acide amide de l'acide dinitro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XXVIII)

Pour les trois acides amides disubstitués, nous avons utilisé un mode opératoire identique à celui décrit par H.W. UNDERWOOD et E.L. KOCHMANN (46) pour le dérivé dinitré, identique à celui proposé par F.J. MOORE et E.H. HUNTRESS (47) pour les dérivés dichloré et dibromé.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de références bibliographiques concernant ces trois acides amides. Toutefois, ces produits ne constituant, comme nous l'avons déjà signalé plus haut pour les anhydrides monochloré et monobromé, que des composés intermédiaires sur lesquels nous n'avons fait aucune étude particulière, nous ne les avons pas fait analyser. Nous nous bornerons donc à donner dans chaque cas le point de fusion obtenu, ainsi que le résultat d'un calcul de masse moléculaire effectué à partir d'une mesure alcalimétrique.

10 g d'anhydride (XVIII), 25 cm^3 d'ammoniaque (d = 0,90), et 25 cm^3 d'eau sont chauffés à 110° pendant 1,5 heure. Par refroidissement, il se forme un précipité que l'on filtre : le filtrat après neutralisation de l'excès d'ammoniaque est acidifié par de l'acide chlorhydrique concentré (d = 1,19) et donne ainsi une première fraction d'acide amide dinitré (F = 253°). Le précipité recueilli est, après dissolution dans l'eau, acidifié également par l'acide chlorhydrique concentré ; on obtient ainsi une seconde fraction d'acide amide de point de fusion égal à 255°. Les deux fractions sont recristallisées dans l'alcool à 95°.

P.M. par alcalimétrie sur fraction 1 : trouvé 329 - calculé 331
P.M. par alcalimétrie sur fraction 2 : trouvé 330 - calculé 331.

III.-2-2-6 Acide amide de l'acide dichloro-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XXIX)

3,5 g d'anhydride (XIX) et 20 cm^3 d'ammoniaque (d = 0,90) conduisent par un processus identique à celui utilisé pour les dé-

rivés monosubstitués, à un acide amide (XXIX) de point de fusion 209° (après recristallisation dans l'alcool à 95°) avec un rendement de 90 %.

P.M. par alcalimétrie : trouvé 310 - calculé 310.

III.-2-2-7 Acide amide de l'acide dibromo-4,4' biphényle dicarboxylique-2,2' (XXX)

A partir de 3 g d'anhydride (XX) et 20 cm^3 d'ammoniaque concentrée, nous obtenons l'acide amide (XXX) avec un rendement de 95 %. F (alcool) = 254°.

P.M. par alcalimétrie : trouvé 398,5 - calculé 399.

III.-2-3 Synthèse des imides des acides biphényle dicarboxyliques -2,2' (diphénimides), non substituée, monosubstituées en position 4 et disubstituées en positions 4,4'

III.-2-3-1 Diphénimide non substituée (XXXI)

Cette imide a été préparée selon la méthode décrite par H.W. UNDERWOOD et E.L. KOCHMANN (46) : 20 g d'acide amide (XXVII), 20 g d'acide acétique et 35 g d'anhydride acétique sont chauffés au bain d'huile à 130-140° pendant 7 heures. Le précipité obtenu, après refroidissement, est filtré, lavé avec un peu de solution de carbonate de sodium à 20 % et séché. La recristallisation dans l'alcool à 95° fournit un produit blanc de point de fusion F = 219° (Litt.(46,55) F = 219°). Le rendement est voisin de 70 %.

III.-2-3-2 Nitro-4 diphénimide (XXXII)

Un processus analogue au précédent conduit à partir de 3 g d'acides amides (XXI) et (XXIV), 15 g d'acide acétique et 20 g d'anhydride acétique (durée du chauffage = 5 heures) à la diphénimide mononitrée (XXXII), qui après recristallisation dans l'alcool à 95° fond à 270°. Rendement = 57 %.

Analyse $C_{14} H_8 N_2 O_4$

Calc. %	C	62,69	H	2,99	N	10,45	O 23,88
Tr.		62,42		3,03		10,40	23,52

III.-2-3-3 Chloro-4 diphénimide (XXXIII)

5 g de mélange des acides amides (XXII) et (XXV), 25 g d'acide acétique et 50 g d'anhydride acétique (durée du chauffage

= 5 heures) conduisent avec un rendement de 66 % à l'imide (XXXIII) qui fond à 224° après recristallisation dans l'alcool à 95°.

Analyse $C_{14} H_8 N O_2 Cl$

Calc. %	C	65,26	H	3,13	N	5,44	O	12,42	Cl 13,76
Tr.		65,28		3,31		5,62		12,55	13,55

III.-2-3-4 Bromo-4 diphénimide (XXXIV)

A partir des quantités suivantes : 4 g d'un mélange des acides amides (XXIII) et (XXVI), 25 g d'acide acétique et 45 g d'anhydride acétique, nous obtenons l'imide (XXXIV) que l'on recristallise dans l'alcool à 95°. F = 224° ; rendement = 68 %.

Analyse $C_{14} H_8 N O_2 Br$

Calc. %	C	55,63	H	2,65	N	4,63	O	10,60	Br 26,46
Tr.		55,69		2,90		4,88		10,25	26,18

III.-2-3-5 Dinitro-4,4' diphénimide (XXXV)

L'imide dinitrée (XXXV) est obtenue par chauffage à 140° pendant 5 heures de 5 g d'acide amide (XXVIII), 20 g d'acide acétique et 25 g d'anhydride acétique. Après recristallisation dans un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique, elle fond à 330°. Rendement = 50 %.

Analyse $C_{14} H_7 N_3 O_6$

Calc. %	C	53,67	H	2,24	N	13,42	O 30,67
Tr.		53,65		2,42		13,34	30,97

III.-2-3-6 Dichloro-4,4' diphénimide (XXXVI)

En opérant sur 4 g d'acide amide (XXIX), 28 g d'acide acétique et 40 g d'anhydride acétique, nous obtenons un produit brut de couleur jaune qui,après recristallisation dans l'alcool absolu, conduit à un composé blanc de point de fusion 270°. Rendement = 85 %.

Analyse $C_{14} H_7 N O_2 Cl_2$

Calc. %	C	57,53	H	2,40	N	4,79	O	10,96	Cl 24,31
Tr.		57,53		2,50		4,88		10,81	24,11

III.-2-3-7 Dibromo-4,4' diphénimide (XXXVII)

3 g d'acide amide (XXX), 50 cm^3 d'anhydride acétique, 50 cm^3 d'acide acétique conduisent à l'imide (XXXVII) qui fond à 305° après recristallisation dans l'alcool absolu (Rendement voisin de 75 %).

Analyse $C_{14} H_7 N O_2 Br_2$

Calc. %	C	44,09	H	1,84	N	3,67	O	8,40	Br	41,99
Tr.		44,10		1,69		3,72		8,15		41,87

- *CHAPITRE QUATRIEME* -

IV.- DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' ET DES DIPHENIMIDES, NON SUBSTITUE, MONOSUBSTITUES EN POSITION 4 ET DISUBSTITUES EN POSITIONS 4,4'.

La détermination expérimentale des moments dipolaires permet dans un très grand nombre de cas d'apporter des informations précieuses sur les conformations moléculaires. Il en est ainsi, par exemple, de la comparaison entre valeurs observées et valeurs calculées, ces dernières pouvant l'être, soit à partir d'une analyse vectorielle des moments de groupes, soit à partir des résultats fournis par une méthode appropriée de calcul des molécules étudiées(24).

IV.-1 Méthode de mesure

Nous avons utilisé une méthode de mesure des moments dipolaires en solution et, pour ce faire, adopté la formulation originale de G. HEDESTRAND (59).:

$$\mu^2 = \frac{27\,kT}{4\pi N} \cdot \frac{1}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} \cdot (a_\varepsilon - a_n)M \qquad 18$$

expression dans laquelle les différentes constantes ont les significations suivantes :

k	:	constante de Boltzmann
T	:	température en degré KELVIN
N	:	Nombre d'Avogadro
d_1	:	densité du solvant à la température de l'expérience
ε_1	:	constante diélectrique du solvant à la température T
a_ε	:	coefficient angulaire de la droite $(\varepsilon_{12}-\varepsilon_1) = f(W)$
a_n	:	coefficient angulaire de la droite $(n^2_{12}-n^2_1) = f(W)$

avec $W = \frac{m}{m+m'}$ — m : masse du soluté, m' : masse du solvant

M	:	masse moléculaire du soluté
ε_{12}	:	constante diélectrique de la solution à la température T
n_{12}	:	indice de réfraction de la solution à la température T
n_1	:	indice de réfraction du solvant à la température T

Nous voyons donc, au travers de la relation 18 que la mesure des constantes diélectriques d'une part, des indices de réfraction d'autre part, pour un certain nombre de solutions de concentrations différentes, nous permet d'atteindre la valeur du moment dipolaire μ, les autres constantes intervenant dans cette relation étant connues.

IV.-2 Mode opératoire

Comme nous venons de le voir, le calcul du moment dipolaire nécessite la détermination expérimentale d'une série de valeurs de ε_{12} et de n_{12} pour différentes concentrations W du soluté.

- Les constantes diélectriques ε ont été mesurées à l'aide d'un Dipolmètre WTW type DMO1 équipé d'une cellule de mesure de type DFL 1. L'appareil était préalablement étalonné à l'aide des trois solvants suivants : benzène, sulfure de carbone et tétrachlorure de carbone (MERCK pour spectroscopie) soigneusement desséchés par passage sur tamis moléculaires à 4 Å ; cet étalonnage permet le calcul du coefficient angulaire du condensateur variable du dipolmètre $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta S}$:

$\Delta\varepsilon$: différence entre les constantes diélectriques (connues) de deux des solvants étalons

ΔS : différence des lectures correspondantes sur l'appareil.

La connaissance de la constante diélectrique du solvant pur d'une part (ε_1) et des constantes diélectriques d'un certain nombre de solutions de concentrations différentes (ε_{12}) nous permet de tracer la droite :

$$(\varepsilon_{12} - \varepsilon_1) = f(W)$$

et d'en déduire la valeur du coefficient angulaire a_ε.

- Nous n'avons pas déterminé les indices de réfraction, du solvant pur d'une part (n_1), des différentes solutions d'autre part (n_{12}), mais les différences $\Delta n = (n_{12} - n_1)$ pour chaque valeur de W.

Ces différences ont été mesurées à l'aide d'un Interféromètre de Laboratoire CARL ZEISS IENA dont le principe est basé sur la détermination de la différence de parcours de deux faisceaux de lumière provenant de la même source. L'instrument est construit de manière à ce que les parcours optiques soient, du point de vue géométrique, rigoureusement égaux ; la différence des parcours optiques provient alors uniquement de la différence entre les indices

de réfraction des milieux traversés par la lumière (solvant pur d'une part, solution d'autre part).

Nous avons alors tracé :

$$2n_1\Delta n = f(W) \quad \text{avec} \quad \Delta n = n_{12} - n_1$$

et non $(n_{12}^2 - n_1^2) = f(W)$ comme le veut théoriquement la formulation de G. HEDESTRAND.

La méthode ci-dessus permet, en effet, une détermination très précise de la différence $\Delta n = n_{12} - n_1$ ($\pm 4.10^{-6}$), alors que les déterminations des indices absolus sont souvent très difficiles. D'autre part, les indices n_{12} étant toujours très proches des indices n_1, l'erreur commise quand on remplace l'expression :

$$(n_{12}^2 - n_1^2) = (n_{12}+n_1)(n_{12}-n_1) = (n_{12}+n_1)\,\Delta n$$

par $2n_1\,\Delta n$

est négligeable devant l'évaluation de a_n.

IV.-3 Résultats expérimentaux

La grande insolubilité dans les solvants comme le tétrachlorure de carbone ou même le benzène, des composés étudiés, nous a obligé à utiliser le dioxanne (MERCK pour spectroscopie) préalablement séché sur tamis moléculaires.

Toutes les mesures ont été effectuées à la température de 25°C.

L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le tableau IV-2 (chaque résultat représente, en fait, une valeur moyenne déterminée à partir de quatre séries de mesures distinctes).

Nous avons regroupé, à titre d'exemple, dans le tableau IV-1 l'ensemble des valeurs expérimentales déterminées lors d'une série de mesures sur la molécule de diphénimide, en y ajoutant le calcul du moment dipolaire correspondant.

Nous pouvons considérer que les moments dipolaires déterminés selon cette méthode sont entachés d'une erreur voisine de $\pm$ 0,05 D.

RESULTATS D'UNE SERIE DE MESURES

ECHANTILLON : Diphénimide (M=223,22)

SOLVANT : Dioxanne

TEMPERATURE : 298°K

ε_1(25°C) = 2,209 (42)

n_1(25°C) = 1,4202(60)

d_1(25°C) = 1,0269 g.cm^{-3}(60)

(*) Voir Figure 5

	m(g)	m'(g)	W	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	$n_{12}-n_1$	$2n_1\,\Delta n$
1	0,3518	51,1598	$6,83.10^{-3}$	2,256	$4,70.10^{-2}$	$1,66.10^{-3}$	$4,71.10^{-3}$
2	0,2387	46,3824	$5,12.10^{-3}$	2,244	$3,50.10^{-2}$	$1,21.10^{-3}$	$3,44.10^{-3}$
3	0,1685	46,8065	$3,59.10^{-3}$	2,234	$2,50.10^{-2}$	$0,90.10^{-3}$	$2,56.10^{-3}$
4	0,1139	46,9984	$2,42.10^{-3}$	2,226	$1,70.10^{-2}$	$0,59.10^{-3}$	$1,68.10^{-3}$

La méthode des moindres carrés donne pour :

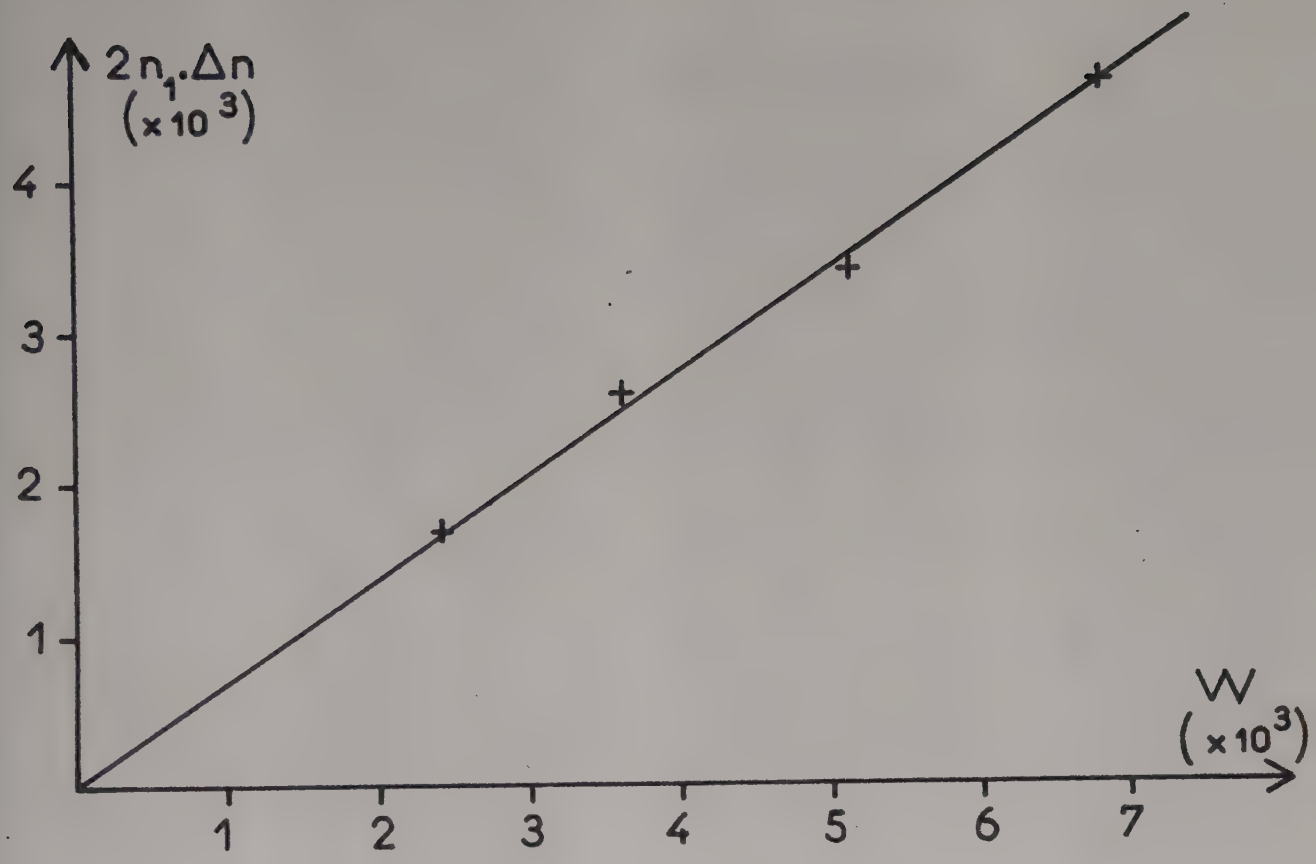
$$(*)\begin{cases} -(\varepsilon_{12}-\varepsilon_1) = a_\varepsilon W + b & : \quad a_\varepsilon = 6,85,\ b = 0 \text{ et } r = 1,000 \\ -2n_1\,\Delta n = a_n W + b' & : \quad a_n = 0,68,\ b' = 0 \text{ et } r = 0,999 \end{cases}$$

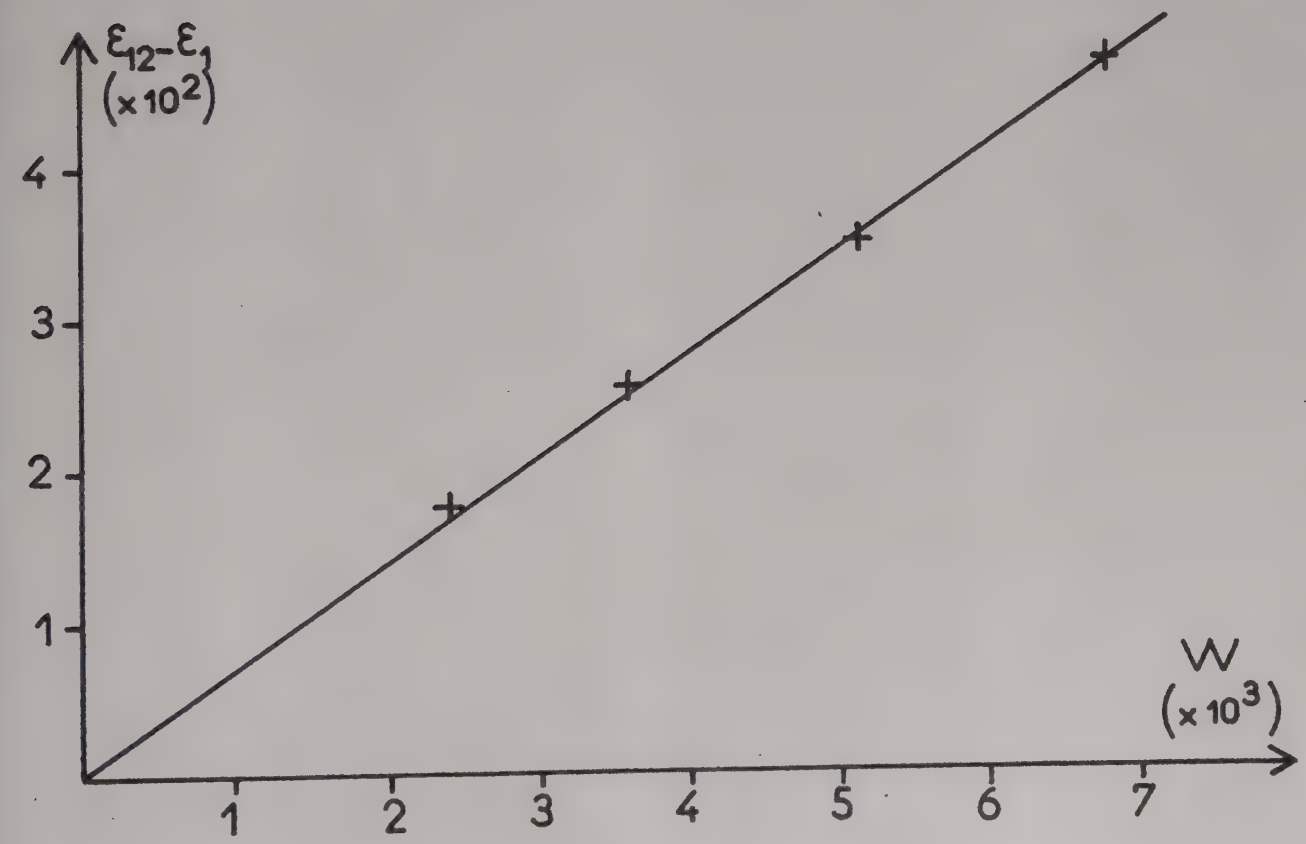
$$\mu^2 = \frac{27\,kT}{4\pi N}\cdot\frac{M}{d_1(\varepsilon_1+2)^2}(a_\varepsilon - a_n) = \frac{0,1467.10^{-36} \times 223,22 \times 6,17}{1,0269 \times (4,209)^2}$$

$$= 11,106.10^{-36} \text{ cgs}$$

d'où μ = 3,33 D

TABLEAU IV-1


$2n_1.\Delta n$
$(\times 10^3)$
4
3
2
1
W
$(\times 10^3)$
1
2
3
4
5
6
7


$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$
$(\times 10^2)$
4
3
2
1
W
$(\times 10^3)$
1
2
3
4
5
6
7

- Figure 5 -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

DIPHENIMIDES					
SYMETRIQUES			DISSYMETRIQUES		
X	Y	μ (D)	X	Y	μ (D)
H	H	3,34	-	-	-
NO_2	NO_2	2,61	H	NO_2	5,63
Cl	Cl	3,08	-	Cl	3,48
Br	Br	3,00	-	Br	3,45
ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2'					
SYMETRIQUES			DISSYMETRIQUES		
X	Y	μ (D)	X	Y	μ (D)
H	H	2,00	-	-	-
NO_2	NO_2	1,86	H	NO_2	4,75
Cl	Cl	1,99	-	Cl	2,47
Br	Br	2,04	-	Br	2,50

TABLEAU IV-2

- *CHAPITRE CINQUIEME* -

V.- MESURE DES CONSTANTES D'IONISATION DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES -2, 2' ET DES DIPHENIMIDES, NON SUBSTITUE, MONOSUBSTITUES EN POSITION 4 ET DISUBSTITUES EN POSITIONS 4, 4'

Nous séparerons ce chapitre en deux sous-chapitres, le premier concernant la mesure des constantes d'ionisation des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' (diacides symétriques et dissymétriques) en solution dans l'eau, le second traitant de la meaure des constantes d'ionisation des diphénimides en solution dans l'éthanol.

V.-1 Constantes de dissociation des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' symétriques et dissymétriques

V.-1-1 Expressions et formules

L'ionisation d'un diacide fait intervenir quatre équilibres, caractérisés par quatre constantes de dissociation : deux constantes de dissociation primaires k_α et k_β, deux constantes de dissociation secondaires k_γ et k_δ :

$$HA_1A_2H + H_2O \rightleftharpoons HA_1A_2^- + H_3O^+ \quad k_\alpha$$

$$HA_1A_2H + H_2O \rightleftharpoons {}^-A_1A_2H + H_3O^+ \quad k_\beta$$

$$HA_1A_2^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-A_1A_2^- + H_3O^+ \quad k_\gamma$$

$${}^-A_1A_2H + H_2O \rightleftharpoons {}^-A_1A_2^- + H_3O^+ \quad k_\delta$$

D'une façon générale, si l'on pose :

$$K_1 = k_\alpha + k_\beta$$

$$\text{et} \quad K_2 = \frac{k_\gamma \, k_\delta}{k_\gamma + k_\delta}$$

$$\text{et} \quad L = b + \left[H_3O^+\right] - \left[OH^-\right]$$

$$M = a - b - \left[H_3O^+\right] + \left[OH^-\right]$$

$$N = 2a - b - \left[H_3O^+\right] + \left[OH^-\right]$$

avec a : concentration initiale molaire de l'acide

b : concentration molaire de la soude

Les symboles [ ] représentant les concentrations.

Les constantes K_1 et K_2 vérifient l'équation de SPEAKMAN [61),(62),(63)] :

$$\frac{\{H_3O^+\}^2 \, L \, f_2}{N \, f_o} = K_1 \frac{\{H_3O^+\} \, M \, f_2}{N \, f_1} + K_1 K_2 \qquad 19$$

Le symbole { } représentant l'activité, et f_o, f_1, f_2 étant respectivement les coefficients d'activité de l'acide non dissocié, des anions primaires et de l'anion secondaire.

L'expression 19 est applicable aux diacides symétriques et dissymétriques.

Si le diacide est symétrique, on a :

$$k_\alpha = k_\beta = k_1$$

et $$k_\gamma = k_\delta = k_2$$

et, par conséquent :

$$K_1 = 2k_1 \quad \text{soit} \quad pk_1 = pK_1 + 0{,}301$$

$$K_2 = \frac{k_2}{2} \quad \text{soit} \quad pk_2 = pK_2 - 0{,}301$$

Pour déterminer les constantes K_1 et K_2 des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' symétriques et dissymétriques, nous avons utilisé l'équation 19 que l'on peut écrire plus simplement :

$$X = K_1 Y + K_1 K_2 \qquad 20$$

Nous avons, pour ce faire, procédé à certaines approximations conformément aux suggestions de SPEACKMAN [61),(62),(63)] :

- nous avons confondu l'activité $\{H_3O^+\}$ avec la concentration $[H_3O^+]$ dans les expressions de L,M et N, approximation qui se justifie en remarquant que $[H_3O^+]$ n'intervient que pour une petite contribution dans les valeurs de L,M et N.

- $[OH^-]$ est négligeable dans toute la région acide (pH < 7).

- l'étude des sels en solution montre que f_o est pratiquement égal à 1 lorsque la force ionique μ est inférieure à 0,01, ce qui a toujours été réalisé

- les coefficients f_1 et f_2 peuvent être estimés, de façon suffisamment précise à l'aide de la loi limite de Debye-Hückel (64) :

$$- \log f_i = \frac{1,8245.10^6}{(DT)^{3/2}} Z_i^2 \sqrt{\mu} \qquad 21$$

où D représente la constante diélectrique du milieu, T la température absolue, Z_i la charge de l'ion et μ la force ionique.

En milieu aqueux, la relation 21 peut se mettre sous la forme approchée suivante :

$$- \log f_i = 0,5\ Z_i^2 \sqrt{\mu} \qquad 22$$

ce qui conduit ici à :

$$\log f_1 = - 0,5 \sqrt{\mu} \qquad \log f_2 = - 2 \sqrt{\mu} \qquad \log \frac{f_2}{f_1} = - 1,5 \sqrt{\mu}$$

Dans des solutions diluées de l'ordre de 10^{-3}M, la force ionique μ peut être prise égale à $b + \left\{H_3O^+\right\}$ quand $b < a$ et $(2b-a)$ quand $b > a$ |(61),(62),(63)|.

V.-1-2 Mode opératoire

L'appareil utilisé pour la mesure du pH est un pHmètre-titrimètre ULTRAMAX TACUSSEL de type PHUM 2, à électrode de référence au calomel et à électrode de mesure en verre. L'échelle pH a été étalonnée à 25°C à l'aide de tampons TITRISOL (MERCK) et d'une solution aqueuse saturée de tartrate acide de potassium (pH = 3,56 à 25°C).

Toutes les mesures ont été effectuées en solution dans l'eau (bidistillée et dégazée). Le volume V de la solution acide de départ a été pris égal à 50 cm^3. Les titrations par des solutions de soude, préalablement dosées, ont été effectuées à 25°C et sous atmosphère d'azote.

V.-1-3 Résultats expérimentaux

Pour chaque diacide, nous avons répété quatre fois chaque

série de mesures. Les valeurs des pK des diacides symétriques et dissymétriques que nous avons regroupé dans le tableau V-1 constituent donc des valeurs moyennes.

Nous donnons d'autre part (tableau V-2) à titre d'exemple, les résultats expérimentaux d'une série de mesures sur l'acide biphényle dicarboxylique-2,2' non substitué.

L'examen de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus nous permet d'affirmer que les valeurs regroupées dans le tableau V-1 sont exactes à ± 0,04 unité pK.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' SYMETRIQUES				ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' DISSYMETRIQUES			
X	Y	pK_1	pK_2	X	Y	pK_1	pK_2
H	H	3,88	5,79	-	-	-	-
NO_2	NO_2	2,95	4,08	H	NO_2	3,19	4,71
Cl	Cl	3,22	4,93	H	Cl	3,22	5,03
Br	Br	3,10	4,93	H	Br	3,20	5,02

TABLEAU V-1

V.-2 Constantes de dissociation des diphénimides symétriques et dissymétriques

Pour des raisons de solubilité d'une part, de possibilités d'hydrolyse d'autre part, nous avons été amenés à déterminer les constantes d'ionisation des diphénimides substituées en solution éthanolique.

V.-2-1 Expressions et formules

Les mesures ont été effectuées par titrage potentiométrique, le pH des solutions alcooliques étant obtenu en mesurant la force électromotrice d'une pile de type suivant :

ECHANTILLON : Acide biphényle dicarboxylique-2,2'

TEMPERATURE : 25°C

a_o = concentration initiale d'acide = $5,01.10^{-4}$ M

b_o = concentration de la solution de soude = $1,62.10^{-2}$ N

V = volume de solution utilisé = 50 cm^3

v de NAOH cm^3	pH	$a.10^4$	$b.10^4$	$\mu.10^4$	$X.10^{10}$	$Y.10^5$
0,89	4,21	4,922	2,833	3,448	18,75	1,33
1,015	4,31	4,910	3,223	3,712	13,31	0,90
1,10	4,40	4,902	3,487	3,884	9,47	0,64
1,22	4,52	4,891	3,859	4,160	6,12	0,365
1,34	4,63	4,879	4,228	4,462	4,19	0,17
1,395	4,71	4,874	4,397	4,592	3,06	0,099
1,515	4,83	4,863	4,764	4,912	2,01	- 0,014
1,59	4,90	4,856	4,993	5,130	1,59	- 0,066

La méthode des moindres carrés donne pour :

$X = K_1 Y + K_1 K_2$ (Voir Figure 6)

$K_1 = 1,239.10^{-4}$

$K_1 K_2 = 2,010.10^{-10}$

$r = 0,999$

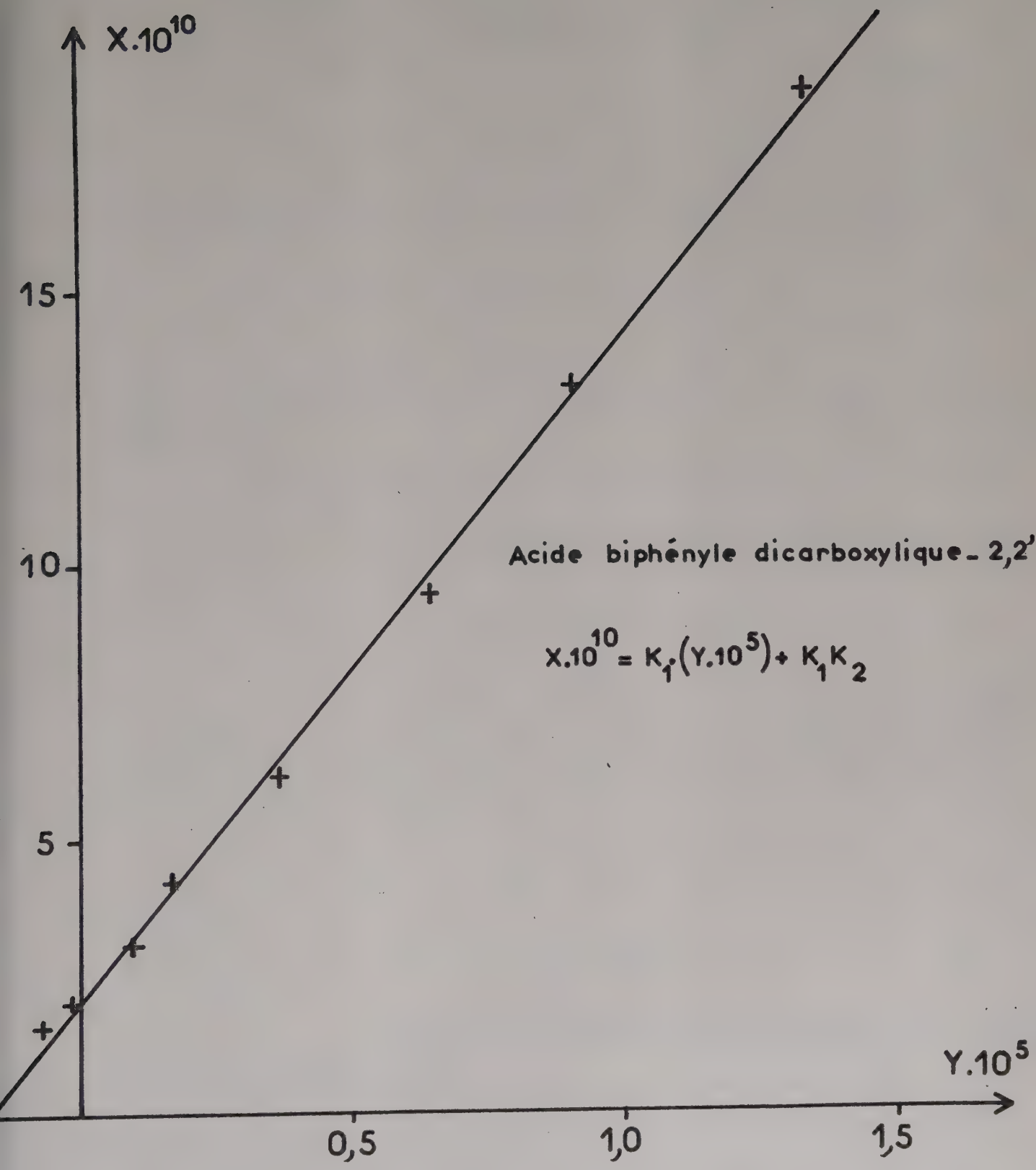
ce qui conduit à : $\underline{pK_1 = 3,91}$ $\underline{pK_2 = 5,79}$

Résultats des autres séries de mesures : $pK_1 = 3,90$ $pK_2 = 5,79$

$pK_1 = 3,84$ $pK_2 = 5,80$

$pK_1 = 3,86$ $pK_2 = 5,79$

TABLEAU V-2


X.10^10
15
10
5
Acide biphényle dicarboxylique-2,2'
X.10^10 = K1.(Y.10^5) + K1K2
Y.10^5
0,5
1,0
1,5

-Figure 6-

Electrode de verre	Solution alcoolique	Jonction saline	Electrode au calomel

Si la solution éthanolique est constituée successivement d'une solution tampon T de pH connu pH_T, et d'une solution S de pH inconnu pH_S, les forces électro-motrices E_T et E_S de ces deux piles peuvent s'écrire :

$$E_T = E_{calomel} - E^\circ_{verre} - 0{,}059 \log \left\{H^+_T\right\} + E_{jT} \qquad 23$$

$$E_S = E_{calomel} - E^\circ_{verre} - 0{,}059 \log \left\{H^+_S\right\} + E_{jS} \qquad 24$$

$\left\{H^+_T\right\}$ et $\left\{H^+_S\right\}$ représentant les activités des ions H^+ dans le tampon T et la solution S.

E_{jT} et E_{jS} les potentiels de diffusion dans les deux piles.

Les relations 23 et 24 nous permettent d'évaluer le pH de la solution S :

$$pH_S = pH_T + \frac{E_S - E_T}{0{,}059} - \frac{E_{jS} - E_{jT}}{0{,}059} \qquad 25$$

En choisissant comme jonction saline une solution saturée en chlorure de potassium dans l'éthanol anhydre, on peut admettre, sachant que les potentiels de diffusion dépendent essentiellement de la nature du solvant et très peu de celle du soluté (65) que :

$$E_{jS} = E_{jT}$$

et finalement :

$$pH_S = pH_T + \frac{E_S - E_T}{0{,}059} \qquad 26$$

L'équilibre de dissociation des diphénimides peut se schématiser de la façon suivante :

$$HA \rightleftharpoons H^+_S + A^-$$

H^+_S représentant le proton solvaté.

La constante d'équilibre K_a s'écrit donc :

$$K_a = \frac{\{A^-\}\{H_S^+\}}{\{AH\}}$$

Si on se place à la demi-neutralisation, on peut écrire :

$$[A^-] = [A^-_{sel}] + [A^-_{imide}]$$

et $$[AH] = a_o - [A^-_{sel}] - [A^-_{imide}]$$

les symboles $[\ ]$ représentant les concentrations.

avec : a_o : concentration initiale en imide

$[A^-_{sel}]$: concentration en anion A^- provenant de la dissociation du sel

$[A^-_{imide}]$: concentration en anion A^- provenant de la dissociation de l'imide.

de plus :

$$[A^-_{imide}] = [H^+]$$

donc $$[A^-] = \frac{a_o}{2} + [H^+]$$

et $$[AH] = \frac{a_o}{2} - [H^+]$$

Les imides étudiées étant des acides faibles dans l'éthanol, nous pouvons négliger leur dissociation. Dans ce cas, à la demi-neutralisation :

$$[A^-] = \frac{a_o}{2} = [AH]$$

$$pK_a = pH - \log f_{A^-}$$

f_{A^-} désignant le coéfficient d'activité de l'ion A^- (nous avons admis que $f_{AH} = 1$). La valeur de f_{A^-} peut être obtenue par l'intermédiaire de la loi de Debye-Hückel (64) que nous utilisons cette fois sous la forme suivante :

$$-\log f_{A^-} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1+\beta a_i \sqrt{\mu}} \qquad 27$$

$$\text{avec} \quad A = \frac{1{,}8245.10^{6}}{(DT)^{3/2}} \qquad \text{et} \quad \beta = \frac{50{,}280.10^{8}}{(DT)^{1/2}}$$

En prenant pour a_i (distance minimum d'approche des ions) la valeur 5 Å, et pour la constante diélectrique $D(C_2H_5\text{-}OH) = 24{,}3$ pour T=298°K, nous obtenons :

$$A = 2{,}961 \quad \text{et} \quad \beta a_i = 2{,}954$$

En admettant que seul le sel est dissocié et qu'il l'est complètement, nous pouvons écrire :

$$\mu \text{ (force ionique)} = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \neq \frac{1}{2} a_o$$

V.-2-2 Mode opératoire

Les mesures ont été réalisées sur le pH mètre titrimètre ULTRAMAX TACUSSEL de type PHUM 2.

Les électrodes sont, d'une part, une électrode de verre à remplissage éthanolique TACUSSEL du type ETOH B, d'autre part une électrode de référence au calomel saturée en KCl, la jonction étant assurée par une solution de KCl dans l'éthanol.

Le solvant utilisé est l'alcool absolu du commerce, séché au reflux durant 12 heures sur calcium métallique et sous atmosphère d'azote, décarbonaté, puis distillé.

Nous avons utilisé les solutions tampons de référence suivantes :

- une solution dans l'éthanol d'acide salicylique à la concentration 0,01m (m=molalité) et de salicylate de lithium à la même concentration ; le pH d'un tel tampon est, d'après GELSEMA (66) : pH = 8,31 ± 0,07.

Nous avons adopté la valeur pH = 8,31.

- une solution éthanolique d'acide diéthyl barbiturique 0,001M ajustée à la demi-équivalence par une solution d'hydroxyde de tétrabutyl ammonium $\frac{N}{10}$; le pH de cette solution étant obtenu à partir de la valeur expérimentale du pK_a de cet acide en solution alcoolique (13,44 d'après GELSEMA (66)) et de la valeur du coefficient d'activité de la solution :

$$pH = pK_a + \log f_{A^-} = 13{,}44 - 0{,}06 = 13{,}38$$

Les solutions de diphénimides ont été ajustées à la demi-neutralisation à l'aide d'une solution environ $\frac{N}{10}$ d'hydroxyde de tétrabutyl ammonium préparé suivant une méthode semblable à celle décrite par CUNDIFF et MARKUNAS (67) ; ce titrant présente l'avantage sur les bases généralement utilisées d'être une base forte très soluble en milieu alcoolique [(68),(69)].

Les potentiels mesurés se montrent bien reproductibles (à ± 2mV) et conduisent à des valeurs de pK_a définies à ± 0,03 unité près. Cependant, les valeurs des pH_S des deux solutions tamponnées n'étant connues d'après GELSEMA (66) qu'à ± 0,07 unité pH pour la première, et ± 0,10 pour la seconde, nos valeurs sont entachées d'une incertitude voisine de ± 0,1 unité pK.

Toutes les mesures ont été réalisées à la température de 298°K et sous atmosphère d'azote.

Les pK_a obtenus sont groupés dans le tableau V-3.

DIPHENIMIDES SYMETRIQUES			DIPHENIMIDES DISSYMETRIQUES		
X	Y	pK_a	X	Y	pK_a
H	H	12,7	-	-	-
NO_2	NO_2	- (1)	H	NO_2	11,6
Cl	Cl	11,7	H	Cl	12,2
Br	Br	11,7	H	Br	12,2

TABLEAU V-3

(1) Nous n'avons pu déterminer la valeur expérimentale du pK_a de cette imide pratiquement insoluble en milieu éthanolique.

- *CHAPITRE SIXIEME* -

VI.- DETERMINATION DES CONFORMATIONS DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' SUBSTITUES ET DES DIPHENIMIDES CORRESPONDANTES.

L'étude théorique préalable des séries méthanique, benzènique et des acides benzoïques substitués nous a permis de tester les possibilités d'interprétation à l'aide de la méthode E.H.T. des moments dipolaires et des forces acides. Le problème abordé avec les séries des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' et des diphénimides, mono et disubstitués, est différent, car, contrairement aux composés des séries précédentes, les géométries moléculaires de ces derniers ne sont pas connues.

Il était donc nécessaire, dans ce cas, de faire précéder le calcul systématique de l'ensemble des molécules concernées par une étude conformationnelle des composés de chacune des deux séries.

La paramétrisation utilisée dans le cadre des calculs E.H.T. effectués sur l'ensemble de ces composés est conforme à celle définie dans les paragraphes I-1 et I-2.

VI.-1 Géométries moléculaires des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' (molécules neutres, mono ions et di ions)

VI.-1-1 Molécules neutres

VI.-1-1-1 Les différents modèles étudiés

Pour l'ensemble des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' (ou acides diphéniques) étudiés, nous avons :

1°) conservé pour chaque cycle une géométrie régulière (d_{C-C} = 1,40 Å, d_{C-H} = 1,10 Å et tous les angles C-C-C égaux à 120°)

2°) pris pour la distance centrale carbone-carbone (C_1-$C_{1'}$) la valeur 1,48 Å, valeur la plus vraisemblable si l'on se réfère aux résultats expérimentaux concernant les dérivés du biphényle [(23),(70),(71),(72)]

3°) conservé pour les groupements acides carboxyliques -COOH la géométrie utilisée dans le cas des acides benzoïques (voir paragraphe I.-2-3-1)

4°) adopté pour les différents substituants étudiés ($-NO_2$, -Cl et -Br), des géométries identiques à celles utilisées pour les dérivés du benzène et de l'acide benzoïque (voir paragraphe I.-2-3-1).

Les acides diphéniques sont, d'autre part, caractérisés par trois possibilités de rotations (voir figure 7) :

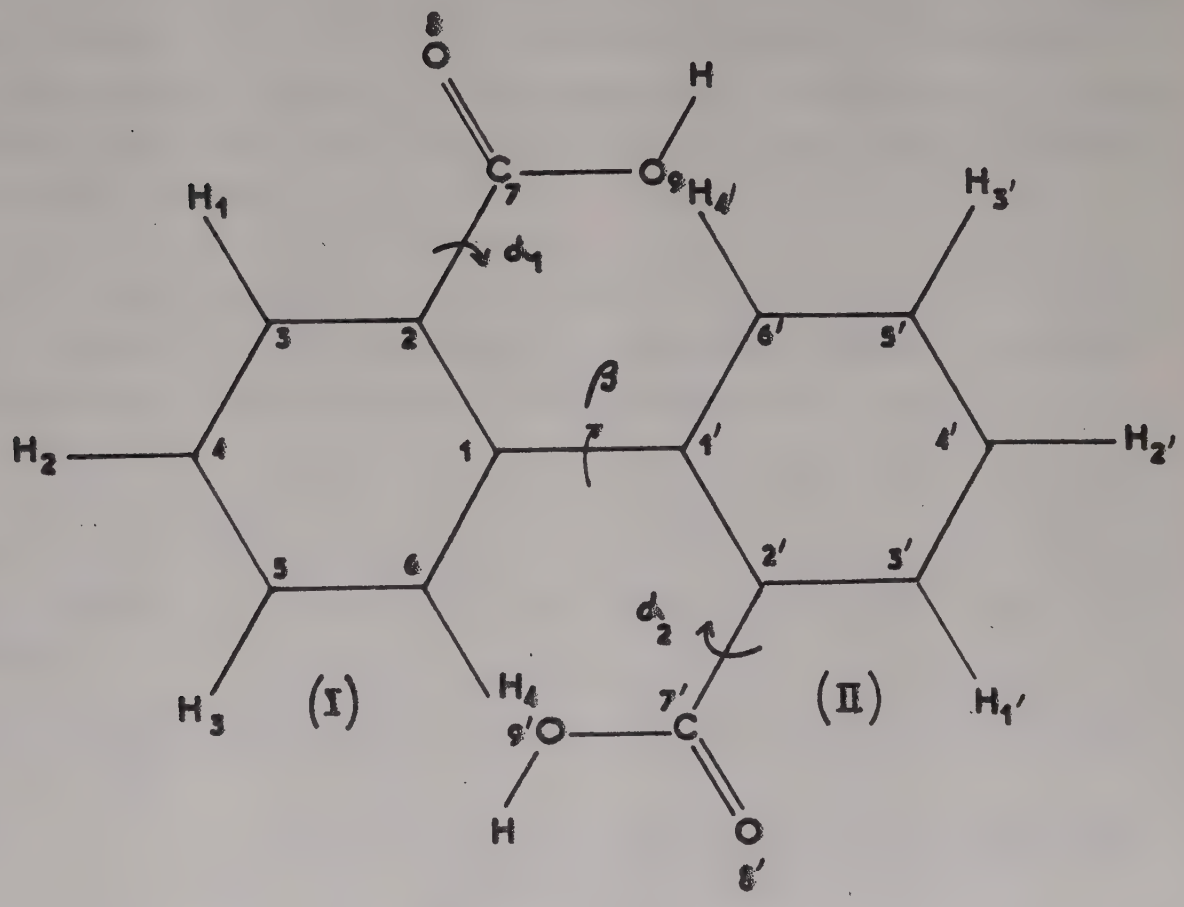
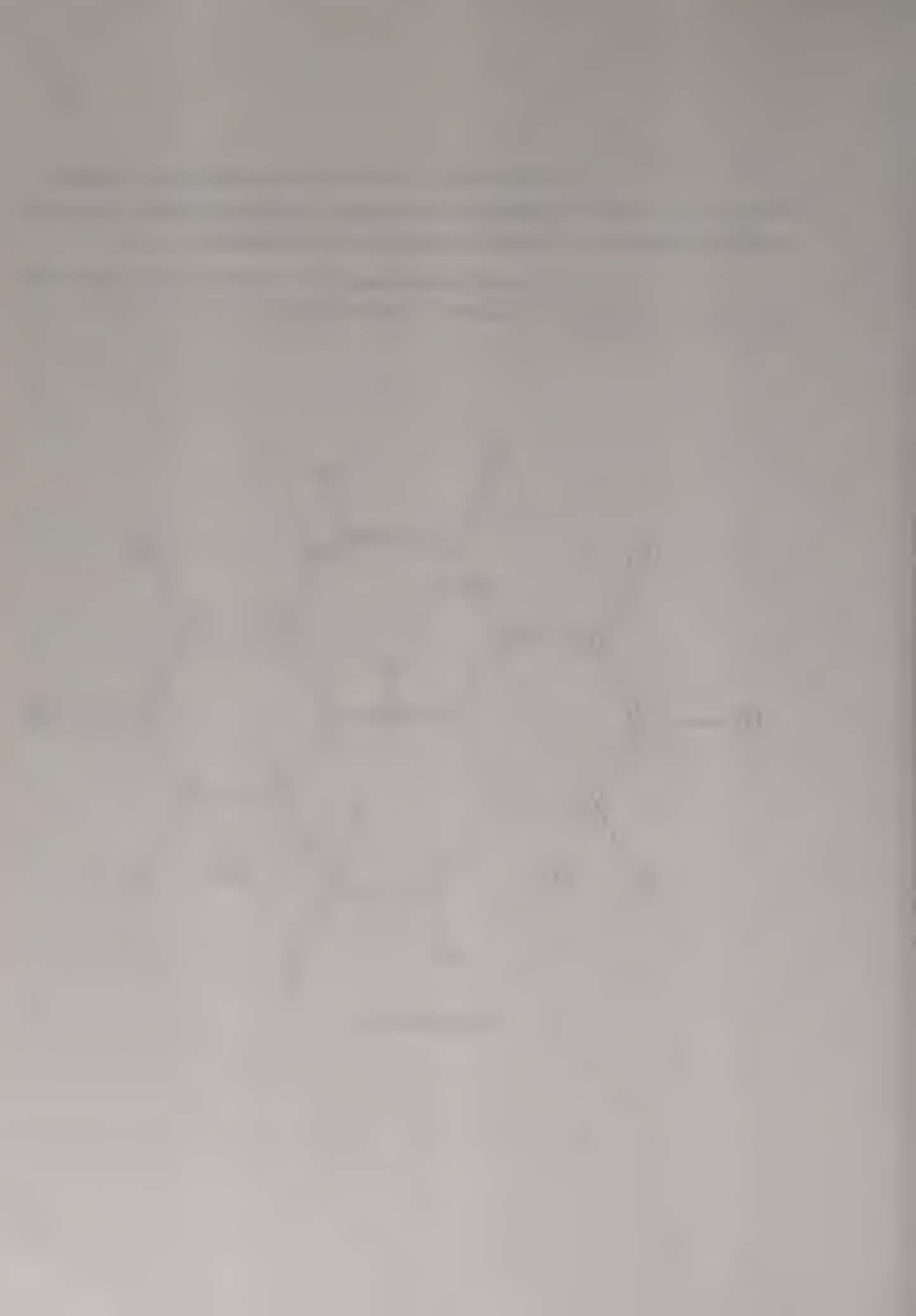


Figure 7



- rotations des deux groupements -COOH autour des liaisons C_2-C_7(α_1) et $C_{2'}$-$C_{7'}$(α_2) respectivement

- rotation du cycle (II) par rapport au cycle (I) d'un angle β autour de la liaison C_1-$C_{1'}$

Il est clair que ces différentes possibilités de rotations entrainent, si l'on veut déterminer avec le maximum de précision la meilleure géométrie possible, un volume énorme de calculs. Afin de limiter ces derniers, nous avons entrepris l'étude d'un certain nombre de configurations parmi les plus caractéristiques et les plus probables, compte tenu notamment des empêchements stériques. En fait, nous avons choisi sept géométries correspondant à des conformations différéntes des groupements-COOH, et pour chacune de ces géométries de base, nous avons effectué le calcul E.H.T. pour un certain nombre de valeurs de l'angle β.

Ces sept géométries (représentées avec des cycles coplanaires et un angle β=0° pour le système trans) sont regroupées dans le tableau VI-1. Les angles α_1 et α_2 sont mesurés par rapport aux positions planes des deux groupements -COOH correspondant à la configuration du diacide 1.

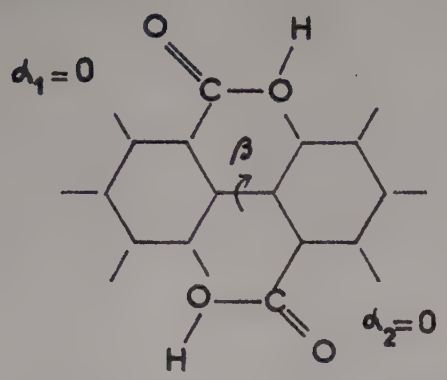
Notons, d'autre part, que ces études conformationnelles n'ont été effectuées que dans le cas du dérivé non substitué. Nous avons, en effet, pu vérifier que l'introduction d'un ou de deux substituants en positions 4,4' n'apportait aucune variation significative à la géométrie de base de la molécule.

Nous adopterons donc toujours pour les différents composés étudiés la géométrie déterminée une fois pour toute pour le dérivé non substitué.

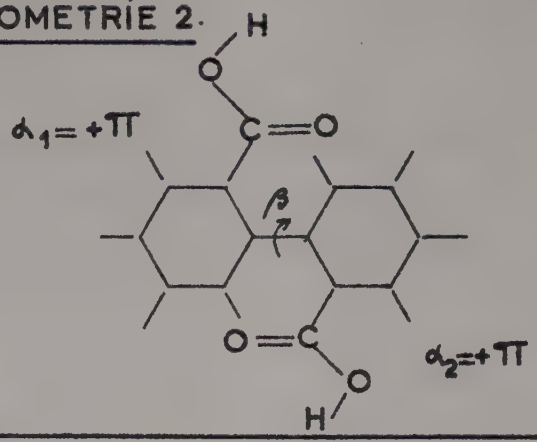
VI.-1-1-2 Etude de la variation d'énergie électronique en fonction de la valeur de l'angle β

Le calcul E.H.T. a donc été effectué sur chacune des configurations numérotées de 1 à 7, et ceci pour un certain nombre de valeurs de l'angle β, ce qui nous a permis d'étudier dahs chaque cas la variation de l'énergie électronique E.H.T. ($W_{él.}$) en fonction de β. Les valeurs numériques sont rassemblées dans les tableaux VI-3 et VI-4.

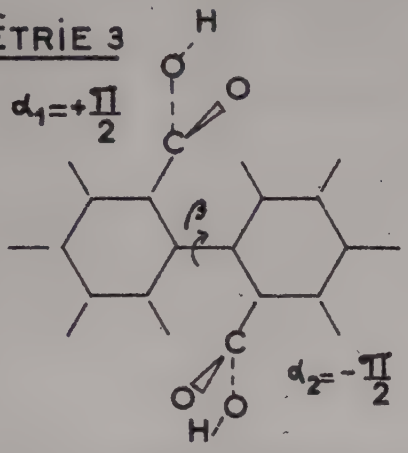
GÉOMÈTRIE 1



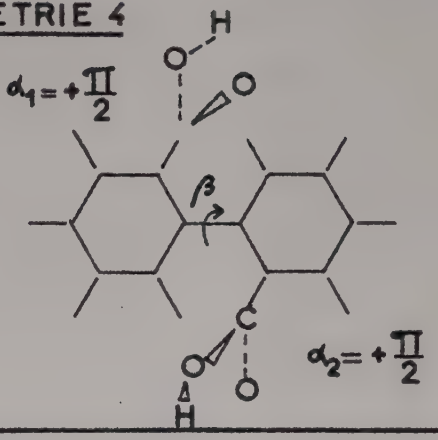
GÉOMÈTRIE 2



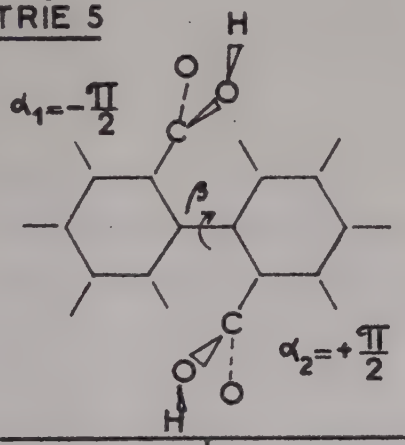
GÉOMÈTRIE 3



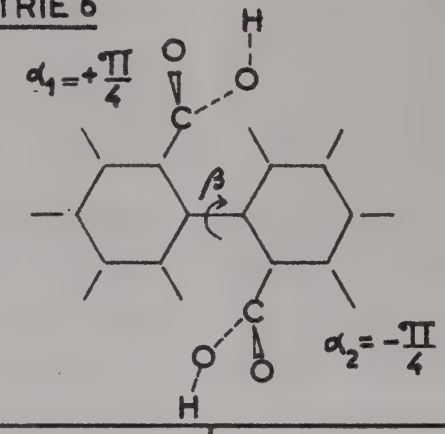
GÉOMÈTRIE 4



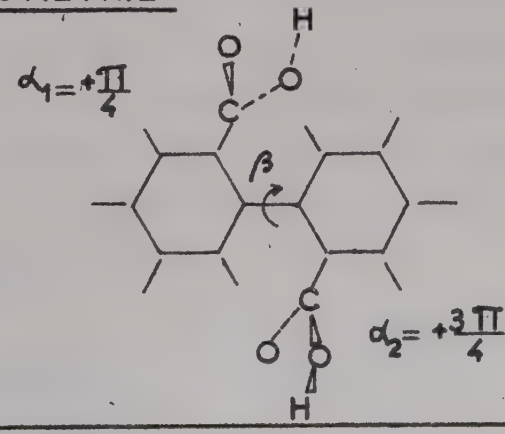
GÉOMÈTRIE 5



GÉOMÈTRIE 6



GÉOMÈTRIE 7



_ Tableau VI-1 _

Nous avons, d'autre part, regroupé dans le tableau VI-2 les valeurs des énergies électroniques minima ($W_{él.min.}$) et les angles $\beta_{min.}$ de la configuration correspondante (les résultats sont classés par ordre d'énergies électroniques décroissantes).

Type du diacide étudié	$W_{él.min.}$ (eV)	$\beta_{min.}$
Géométrie 1	- 1633,974	90°
- 5	- 1634,124	80°
- 3	- 1634,138	85°
- 4	- 1634,140	85°
- 6	- 1634,261	106°
- 2	- 1634,274	90°
- 7	- 1634,294	104°

TABLEAU VI-2

De ces résultats, nous tirons les conséquences suivantes :

- la meilleure géométrie possible pour l'acide diphénique serait celle correspondant à la configuration 7 pour les groupements -COOH et un angle β entre les cycles égal à 104°. Ce résultat ne paraît pas illogique si l'on tient compte des problèmes d'empêchement stérique et si l'on examine le résultat obtenu pour le moment dipolaire calculé pour cette molécule : voisin de 2,15 D (en tenant compte du facteur 0,43) pour un moment expérimental de 2 D.

- cependant, si nous examinons l'ensemble du classement obtenu pour les différentes configurations, nous constatons, entre autres, que la géométrie la plus vraisemblable après celle du diacide 7 serait la géométrie 2 correspondant à une configuration plane ($\alpha_1=\alpha_2=\pi$) des deux groupements acides-COOH. Ce résultat semble, cette fois très discutable, l'encombrement de tels groupements en position plane étant maximum.

Nous nous sommes alors interrogés sur la validité des résultats ci-dessus et plus particulièrement sur la possibilité d'introduire un terme supplémentaire dans le calcul de l'énergie moléculaire.

VI.-1-1-3 Introduction d'une énergie d'interaction atomique intra-moléculaire.

Nous avons envisagé ici l'introduction d'un terme énergégique correctif conformément aux remarques de P. SCHUSTER (73). Ce dernier a pu montrer, en effet, que dans le cas de molécules assez fortement polaires, les insuffisances énergétiques de la méthode E.H.T. pouvaient être sensiblement amoindries grâce à l'introduction d'un terme d'interaction atomique de la forme :

$$W_{INT.} = \sum_{I} \sum_{J>I} \frac{Q_I \, Q_J}{R_{IJ}} \qquad 28$$

terme dans lequel Q_I et Q_J représentent les charges nettes des atomes I et J et R_{IJ} la distance entre ceux-ci, la sommation s'étendant à toutes les paires d'atomes possibles de la molécule.

P. SCHUSTER justifie ce résultat en écrivant l'opérateur hamiltonien pour la molécule sous la forme suivante :

$$H = - \sum_{i} \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I} \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) + \sum_{i} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I} \sum_{J>I} \frac{Z_I \, Z_J}{R_{IJ}} \qquad 29$$

opérateur que l'on peut considérer comme la somme de deux opérateurs H_0 et H_1 avec :

$$H_0 = - \sum_{i} \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 - V_{eff.(i)} \right) \qquad 30$$

$$\text{et} \quad H_1 = - \sum_{i} \sum_{I}{}' \frac{Z_I}{R_{iI}} + \sum_{i}{}' \sum_{j>i}{}' \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I} \sum_{J>I} \frac{Z_I \, Z_J}{R_{IJ}} \qquad 31$$

l'hamiltonien H_1 tenant compte de toutes les contributions que la méthode E.H.T. néglige, les solutions de la méthode E.H.T. étant les fonctions propres approchées de l'opérateur H_0.

Un calcul de perturbation d'ordre 1 (l'opérateur H_1 se comportant comme un opérateur de perturbation) permet d'obtenir une forme approchée de l'énergie correspondante :

$$\Delta E \sim \sum_{I} \sum_{J>I} \left[(Z_I Z_J - Z_I P_{JJ} - Z_J P_{II} + P_{II} P_{JJ}) \frac{1}{R_{IJ}} \right] \qquad 32$$

les valeurs des P_{II} étant issues de l'analyse de population de Mulliken. L'expression 32 conduit, en introduisant la charge nette :

$$Q_I = Z_I - P_{II}$$

à l'expression

$$\Delta E = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Q_I Q_J}{R_{IJ}} = W_{INT.} \qquad 33$$

identique à l'énergie d'interaction atomique de la molécule.

Nous avons donc calculé ce terme d'interaction pour chaque molécule étudiée en le multipliant cependant par le facteur K=0,18 ($\sim 0{,}43^2$) pour tenir compte de notre hypothèse sur l'homothétie du diagramme de charges par rapport au diagramme réel.

Nous donnons dans les pages suivantes l'ensemble des résultats obtenus pour les énergies électroniques ($W_{él.}$), d'interaction atomique ($W_{INT.}$) et totale ($W = W_{él.} + W_{INT.}$) des différentes configurations étudiées (tableaux VI-3 et VI-4), ainsi que les courbes $W = f(\beta)$ correspondantes (figures 8 et 9).

Enfin, nous avons regroupé dans le tableau VI-5 les valeurs des $W_{min.}$ (par valeurs décroissantes) et $\beta_{min.}$ obtenues pour chaque diacide étudié.

VI.-1-1-4 Choix de la géométrie définitive

L'examen des résultats précédents nous conduit à mettre en évidence les deux points suivants :

1°) Le classement énergétique des différentes conformations étudiées est très fortement perturbé par l'introduction du terme d'interaction atomique (voir tableaux VI-2 et VI-5), introduction qui semble d'ailleurs justifiée si l'on examine, en particulier, les résultats concernant le diacide 2 (configuration plane) qui retrouve ici un classement beaucoup plus cohérent compte tenu de sa géométrie.

2°) La meilleure géométrie possible pour l'acide diphénique correspondrait à la configuration 4 pour les groupements acides avec un angle de 85° entre les deux cycles. Toutefois, il faut noter que les trois dernières configurations du tableau VI-5 (6 avec β=106°, 5 avec β=80° et 4 avec β=85°) présentent des énergies minima très voisines. Afin de lever cette incer-

Géométrie 1				Géométrie 2			
β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)	β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
70	- 1633,469	- 8,132	- 1641,601	60	- 1633,527		
80	- 1633,852	- 8,165	- 1642,017	80	- 1634,210	- 8,178	- 1642,388
90	- 1633,974	- 8,175	- 1642,149	90	- 1634,274	- 8,189	- 1642,463
100	- 1633,854	- 8,162	- 1642,016	100	- 1634,216	- 8,198	- 1642,414
110	- 1633,479	- 8,147	- 1641,626	120	- 1633,480		
Géométrie 3				Géométrie 4			
β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)	β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
60	- 1633,937	- 8,411	- 1642,348	70	- 1634,065	- 8,412	- 1642,477
70	- 1634,073	- 8,391	- 1642,464	80	- 1634,127	- 8,401	- 1642,528
80	- 1634,134	- 8,371	- 1642,505	85	- 1634,140	- 8,396	- 1642,536
90	- 1634,129	- 8,347	- 1642,476	90	- 1634,123	- 8,388	- 1642,511
100	- 1634,053	- 8,293	- 1642,346	100	- 1633,975	- 8,345	- 1642,320
Géométrie 5				Géométrie 6			
β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)	β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
60	- 1633,984	- 8,449	- 1642,433	80	- 1633,982	- 8,252	- 1642,234
70	- 1634,102	- 8,408	- 1642,510	90	- 1634,160	- 8,265	- 1642,425
80	- 1634,124	- 8,407	- 1642,531	100	- 1634,252	- 8,269	- 1642,521
90	- 1634,112	- 8,398	- 1642,510	106	- 1634,261	- 8,269	- 1642,530
100	- 1633,768	- 8,363	- 1642,131	110	- 1634,255	- 8,268	- 1642,523

TABLEAU VI-3

Géométrie 7			
β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
80	- 1634,076	- 8,268	- 1642,344
90	- 1634,223	- 8,279	- 1642,502
100	- 1634,289	- 8,237	- 1642,526
110	- 1634,273	- 8,223	- 1642,496

TABLEAU VI-4

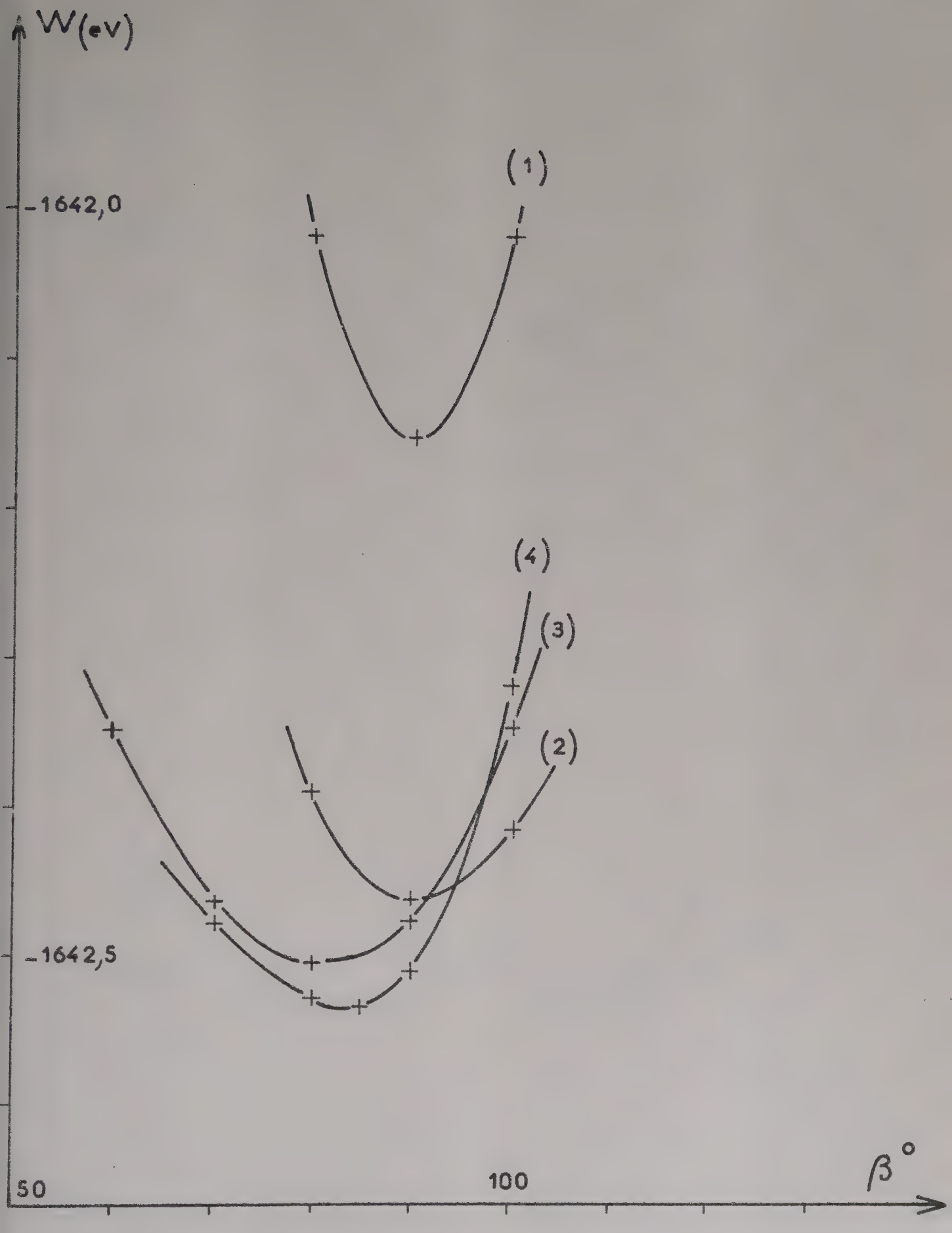
Type de géométrie	$W_{min.}$ (eV)	$\beta_{min.}$ (d°)
Géométrie 1	- 1642,149	90°
- 2	- 1642,463	90
- 3	- 1642,505	80
- 7	- 1642,526	100
- 6	- 1642,530	106
- 5	- 1642,531	60
- 4	- 1642,536	85

TABLEAU VI-5

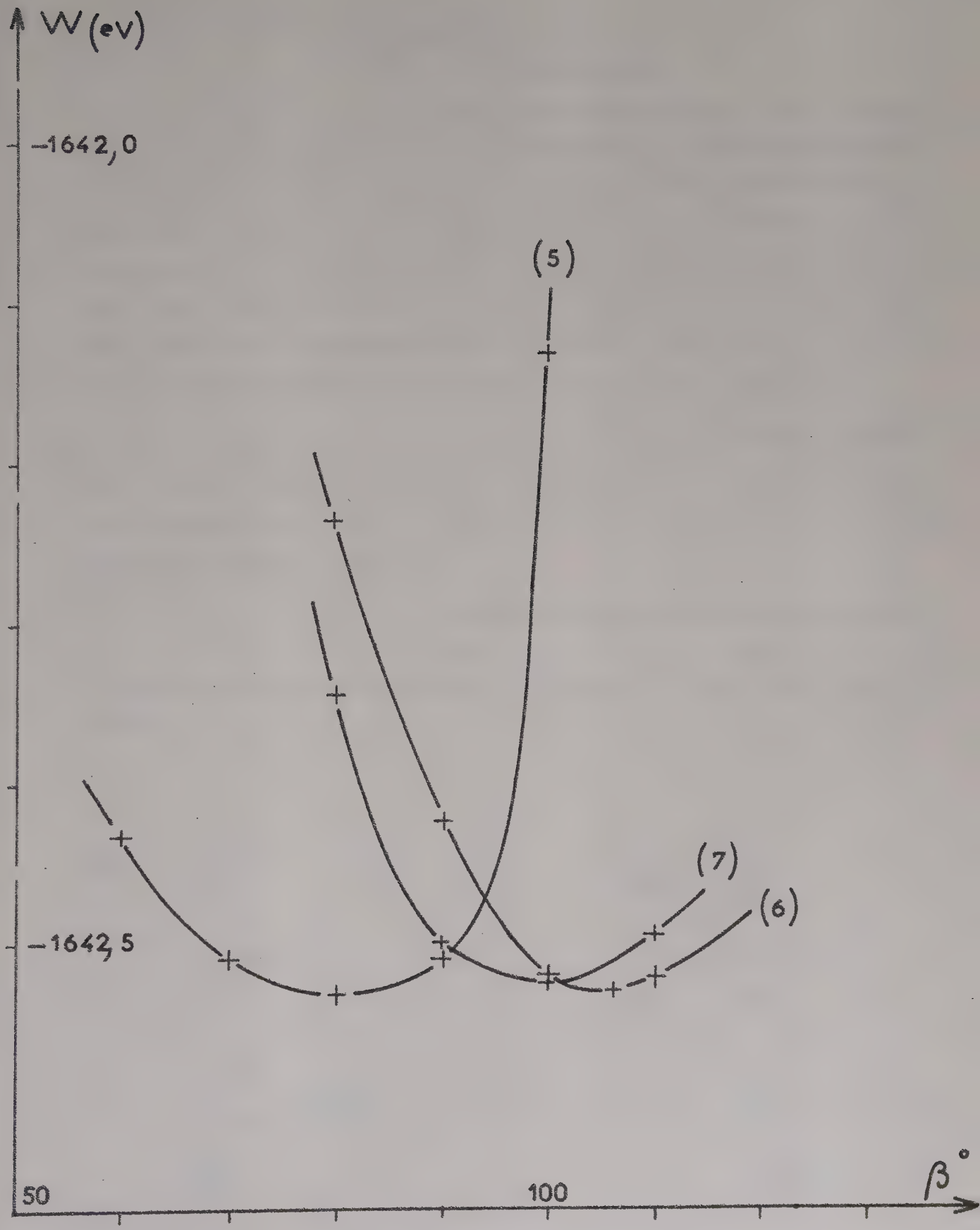
titude,nous avons vérifié la validité du classement obtenu sur les résultats des moments dipolaires calculés pour ces trois géométries, en les comparant au moment expérimental de l'acide diphénique ($\mu_{exp.}$ = 2,00 D). Ces résultats sont les suivants :

Type de géométrie et $\beta_{min.}$	6 (106°)	5 (80°)	4 (85°)
$\mu_{calc.}$ (D)	2,96	1,46	1,93

Les valeurs ci-dessus confirment bien le classement du tableau VI-5. C'est donc la configuration 4 avec un angle β= 85° que nous avons adopté pour la molécule d'acide diphénique.



_ Figure 8 _



_ Figure 9 _

VI.-1-2 Mono ions et di ions

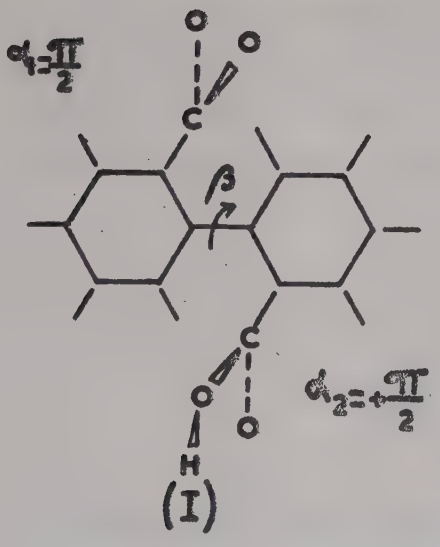
VI.-1-2-1 Les modèles étudiés

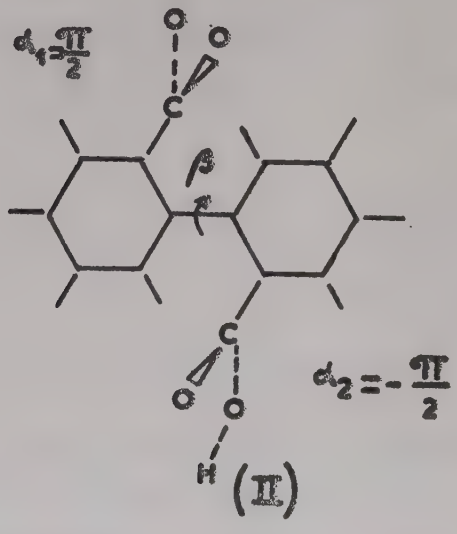
Nous n'avons pas entrepris, dans le cas des mono ions et des di ions des acides diphéniques, une étude conformationnelle comparable à celle dont nous venons de parler pour les molécules neutres. Il nous a semblé, en effet, raisonnable d'admettre que les groupements -COOH et $-COO^-$ pour ce qui concerne les mono ions, les deux groupements $-COO^-$ pour ce qui concerne les di ions conservent, dans tous les cas, des configurations de type 3,4,5, c'est-à-dire des positions perpendiculaires à chacun des deux cycles, hypothèse qui se justifie dans la mesure où, comme dans le cas des diacides, elle correspond à un encombrement minimum des deux groupements.

Les positions des deux groupements carboxylique et carboxylate étant fixées (à 180° près pour l'angle α_2 dans le cas du mono ion), nous avons procédé, comme précédemment, à une étude systématique de la variation des énergies respectives du mono ion et du di ion (non substitués)en fonction de l'angle β.

VI.-1-2-2 Géométrie du mono ion de l'acide diphénique

Dans le cas du mono ion, nous avons été amené à étudier séparément les variations $W = f(\beta)$ pour les deux configurations suivantes :





Nous donnons dans le tableau VI-6 les résultats complets obtenus dans les deux cas.

	GEOMETRIE (I)			GEOMETRIE (II)		
β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
70	- 1630,223	- 8,756	- 1638,979	- 1630,210	- 8,699	- 1638,909
80	- 1630,265	- 8,742	- 1639,007	- 1630,261	- 8,662	- 1638,923
81	- 1630,267	- 8,741	- 1639,008	-	-	-
82	- 1630,267	- 8,740	- 1639,007	-	-	-
85	- 1630,261	- 8,734	- 1638,995	- 1630,267	- 8,639	- 1638,906
90	-	-	-	- 1630,272	- 8,613	- 1638,885

TABLEAU VI-6

Nous avons représenté sur la figure 10 les variations W = f(β) pour les deux mono ions étudiés.

Ces résultats permettent la détermination de la structure du mono ion de l'acide diphénique. En effet, nous pouvons observer :

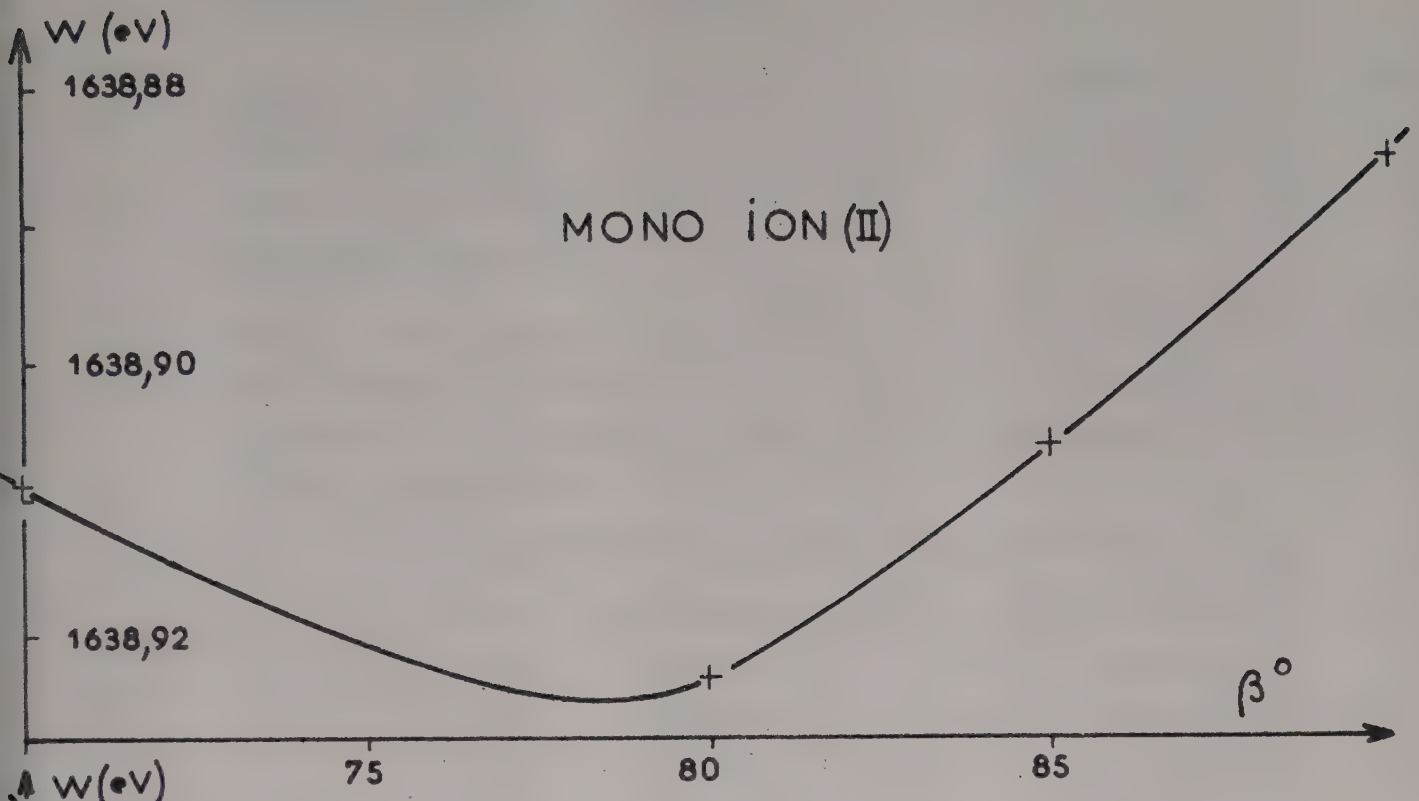
- que la configuration (I) (énergie W minima = -1639,008 eV) apparaît plus stable que la configuration (II) (énergie W minima voisine de -1638,925 eV)

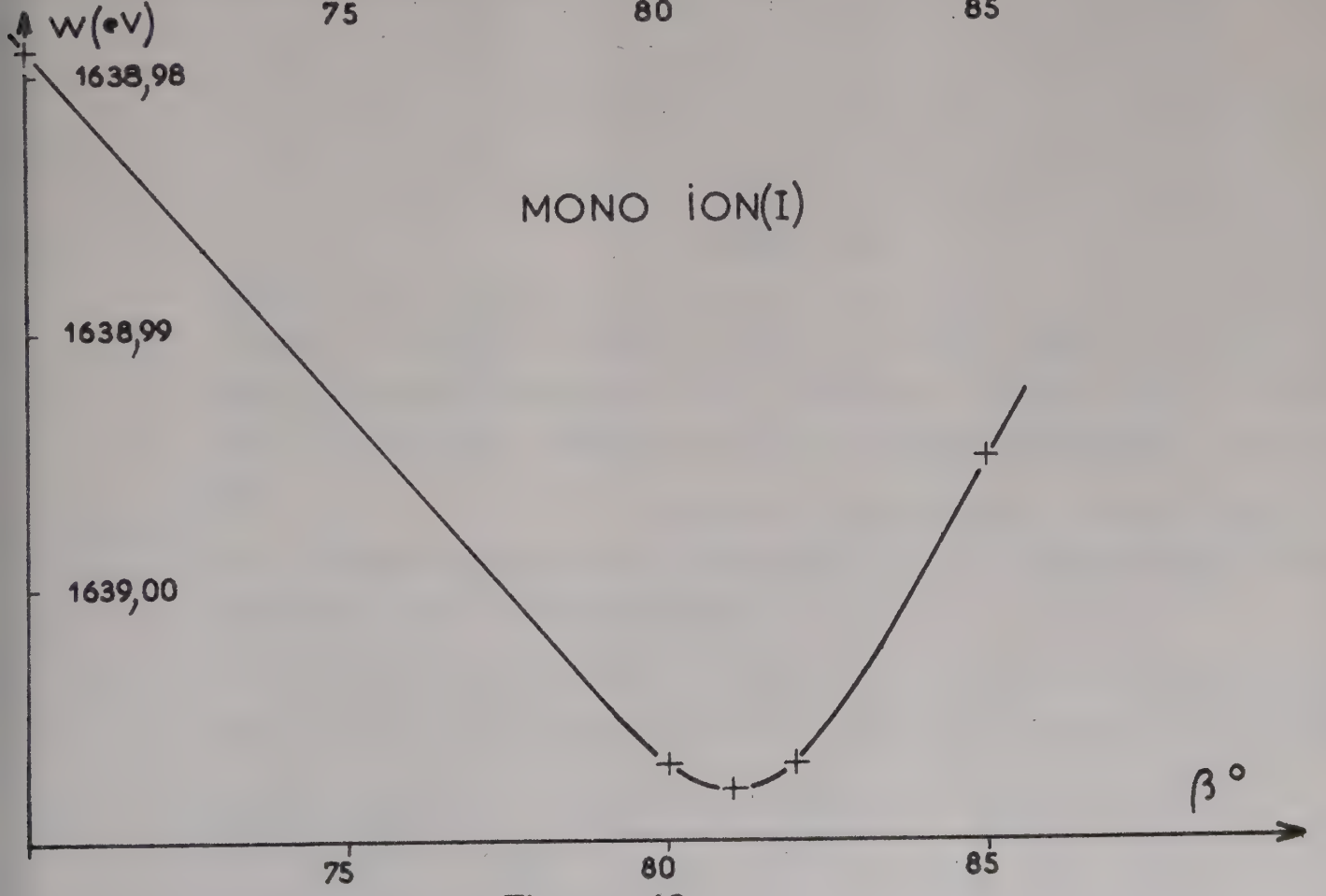
- que le minimum énergétique correspond pour le mono ion de configuration (I) à un angle β égal à 81°, valeur légèrement inférieure à celle déterminée dans le cas du diacide (85°). Ce résultat est logique compte tenu de la plus grande densité électronique du groupement carboxylate.

Notons, d'autre part, que la variation $W_{él.}$=f(β) conduit ici à un résultat pratiquement identique (minimum énergétique pour un angle β très peu différent de 81°) pour ce qui concerne la configuration (I).

VI.-1-2-3 Géométrie du di ion de l'acide diphénique

Nous avons opéré comme précédemment en étudiant la variation W = f(β) pour une série de di ions de l'acide diphénique correspondant à des groupements carboxylates perpendiculaires aux plans des cycles.


W (eV)
1638,88
1638,90
1638,92
MONO ION (II)
β°
75
80
85


W(eV)
1638,98
1638,99
1639,00
MONO ION(I)
β°
75
80
85

_ Figure 10 _

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI-7.

La courbe W = f(β) représentée sur la figure 11 présente un minimum pour un angle β de 85°, valeur qui est cette fois très sensiblement différente de celle observée pour la molécule neutre, ce qui ne surprendra pas si l'on tient compte de la forte répulsion existant entre les deux groupements carboxylates.

Nous devons faire remarquer ici que la variation $W_{él.} = f(\beta)$ conduit à un tout autre résultat puisque l'angle β correspondant à l'énergie électronique minima se situe aux environs de 90°, valeur injustifiable si on la compare aux angles trouvés précédemment pour le diacide (85°) et le mono ion (81°).

β(d°)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
50	- 1625,911	- 8,786	- 1634,697
60	- 1626,225	- 8,686	- 1634,911
65	- 1626,299	- 8,651	- 1634,950
70	- 1626,340	- 8,601	- 1634,941
80	- 1626,366	- 8,527	- 1634,893
90	- 1626,377	- 8,423	- 1634,800

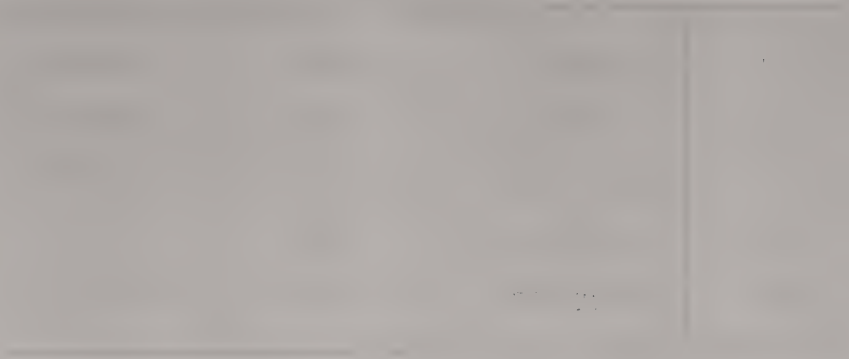
TABLEAU VI-7

Ce dernier point apporte une justification supplémentaire à l'introduction dans le calcul de l'énergie du terme d'interaction atomique, terme qui permet, dans la cas des acides diphéniques et des ions associés, de rendre compte, en particulier, des répulsions existant entre les groupements carboxylique et carboxylate.

Nous avons regroupé dans le tableau VI-8 l'ensemble des résultats obtenus sur les géométries de la molécule neutre, du mono ion et du di ion de l'acide diphénique.

MOLECULE NEUTRE			MONO ION			DI ION		
α_1 (-COOH)	α_2 (-COOH)	β	α_1 ($-COO^-$)	α_2 (-COOH)	β	α_1 ($-COO^-$)	α_2 ($-COO^-$)	β
$+\frac{\pi}{2}$	$+\frac{\pi}{2}$	85°	$\frac{\pi}{2}$	$+\frac{\pi}{2}$	81°	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	65°

TABLEAU VI-8



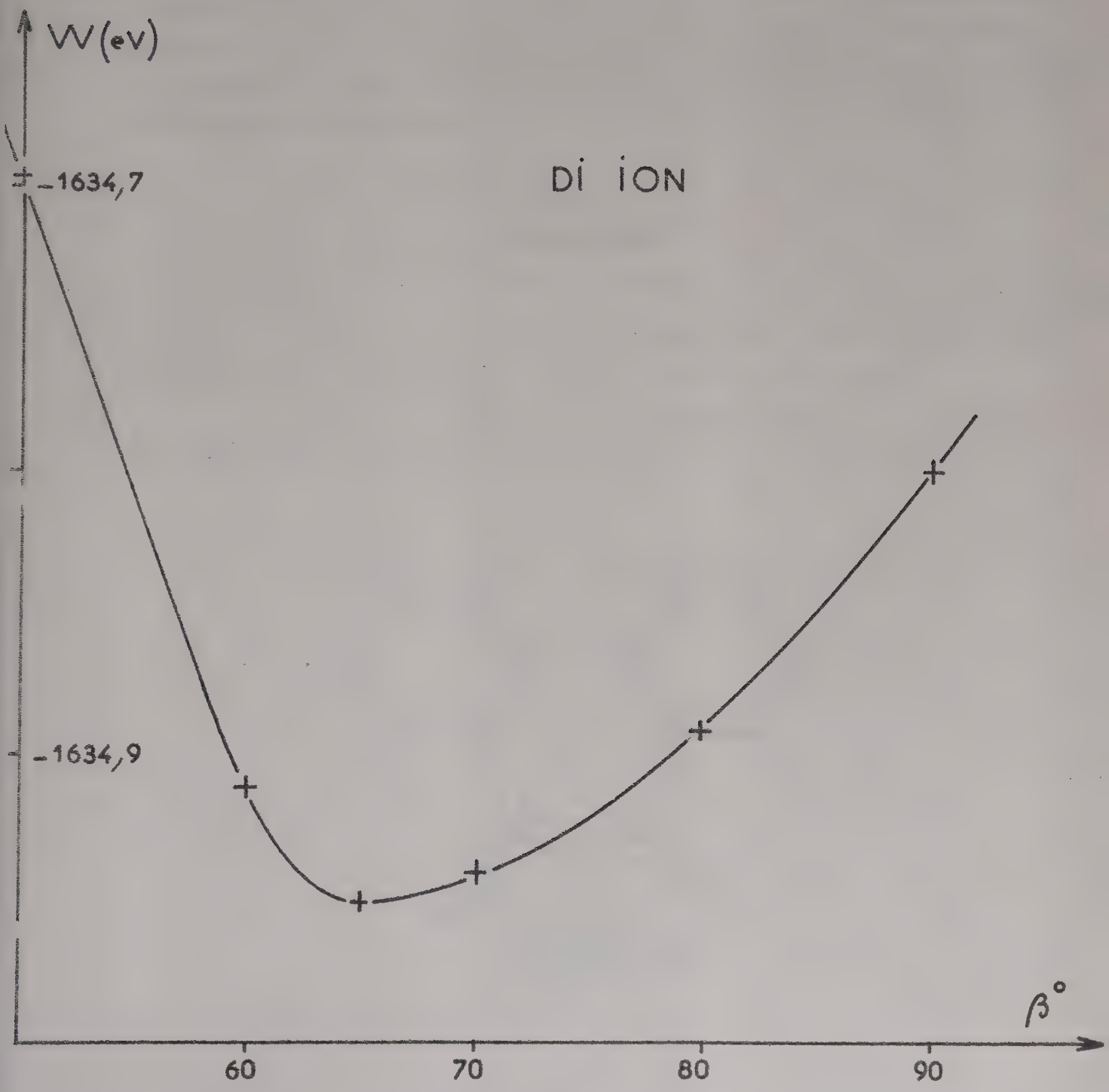


Figure 11

VI.-2 Géométries moléculaires des diphénimides (molécules neutres et ions)

Les problèmes rencontrés dans l'étude conformationnelle de la molécule de diphénimide sont très différents de ceux que nous avons eu à résoudre dans le cas des acides diphéniques. En effet, nous ne possédions, à priori, aucune indication sur la géométrie du cycle imidique. Il nous a donc été nécessaire d'avancer, dans un premier temps, un certain nombre d'hypothèses concernant plus particulièrement les distances interatomiques. Nous avons ensuite procédé à une étude systématique de la géométrie du cycle imidique en utilisant conjointement un calcul de minimisation des tensions à l'intérieur de ce cycle et les résultats énergétiques fournis par la méthode E.H.T..

VI.-2-1 Molécules neutres

VI.-2-1-1 Généralités

Pour l'ensemble de la série imidique, nous avons:

1°) conservé pour les deux cycles benzéniques la géométrie classique (d_{C-C} = 1,40 Å, d_{C-H} = 1,10 Å et angles C-C-C de 120°)

2°) conservé pour la distance centrale C_1-$C_{1'}$ entre ces deux cycles (voir figure 12 pour la numérotation) la valeur 1,48 Å

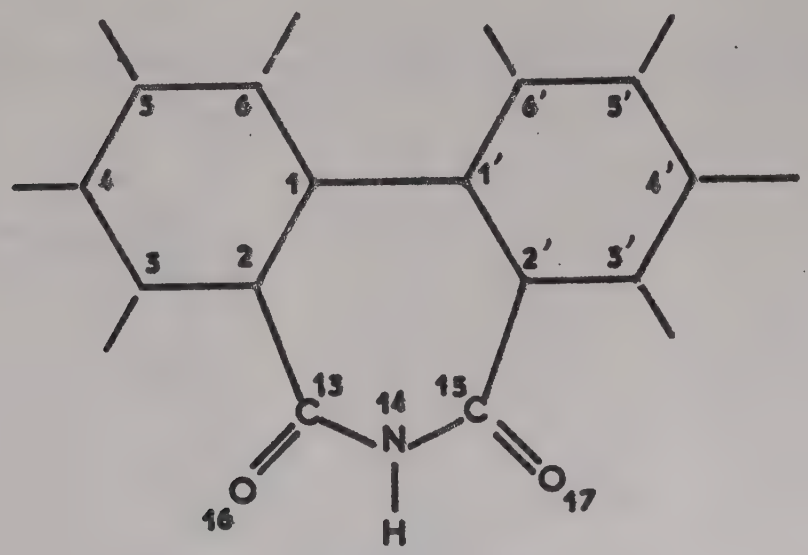


Figure 12

3°) adopté pour les différentes distances interatomiques du cycle imidique des valeurs moyennes obtenues à partir des distances correspondantes dans la molécule de succinimide, à savoir :

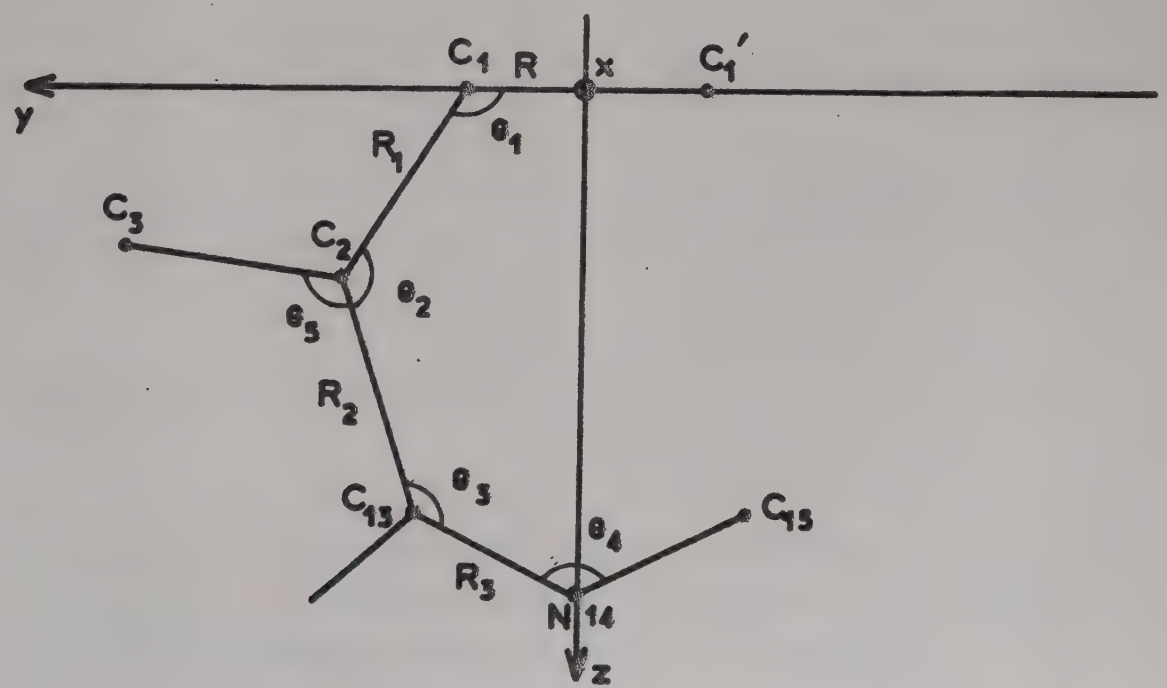
$d_{C_2-C_{13}} = 1{,}47$ Å $\qquad d_{C=O} = 1{,}22$ Å

$d_{C_{13}-N_{14}} = 1{,}25$ Å $\qquad d_{N-H} = 1{,}00$ Å

4°) utilisé les géométries précédemment définies pour les différents substituants étudiés ($-NO_2$, -Cl et -Br), la configuration de base de la molécule restant, dans ce cas, la même que celle du dérivé non substitué.

VI.-2-1-2 Recherche du minimum de tension à l'intérieur du cycle imidique

Nous avons, tout en conservant les valeurs précédemment définies pour les différentes distances interatomiques, cherché à évaluer les variations de la tension existant à l'intérieur du cycle imidique en fonction des déformations possibles de ce cycle, déformations représentées par différentes valeurs de la cote (x_{13}) du carbone C_{13}, le carbone C_{15} subissant la déformation inverse ($-x_{13}$)



-Figure 13 -

Compte tenu des notations de la figure 13 (R représentant ici la moitié de la longueur de la liaison C_1C_1,), les différentes expressions analytiques utilisées sont les suivantes :

$$y_2 = R - R_1 \cos\theta_1$$

$$z_2 = R_1 \sin\theta_1$$

$$x_2 = 0$$

$$y_{13} = \left[\frac{1}{2} R_3^2 (1-\cos\theta_4) - x_{13}^2\right]^{1/2}$$

et en posant : $Y = y_{13} - y_2$,

$$z_{13} = Z + z_2 \text{ avec } Z = \left[R_2^2 - Y^2 - x_{13}^2\right]^{1/2}$$

$$x_{14} = y_{14} = 0$$

et $z_{14} = z_{13} + \left[\frac{1}{2} R_3^2 (1+\cos\theta_4)\right]^{1/2}$,

les angles θ_2, θ_3 et θ_5 étant définis par :

$$\theta_2 = \text{Arc cos}\left[\frac{Y \cos\theta_1 - Z \sin\theta_1}{R_2}\right]$$

$$\theta_3 = \text{Arc cos}\left[\frac{x_{13}^2 + y_{13} Y - (z_{14} - z_{13}) Z}{R_2 R_3}\right]$$

$$\theta_5 = \text{Arc cos}\left[\frac{-Y \cos(300-\theta_1) - Z \sin(300-\theta_1)}{R_2}\right]$$

La méthode des moindres carrés permet la détermination de "l'énergie de tension" Δ à l'intérieur du cycle imidique, en écrivant :

$$\sum_i a_i \delta_i^2 = 2\Delta$$

chaque δ_i étant défini par :

$$\delta_i = \frac{\pi}{180} (\theta_i - 120°),$$

les différents δ_i^2 étant pondérés par des coefficients a_i qui tiennent compte de l'influence, quand elle existe, de la variation δ_i de l'angle θ_i sur ses angles complémentaires. Ce qui conduit, ici, à l'expression :

$$\Delta = 2\,\delta_1^2 + \delta_2^2 + 1{,}5\,\delta_3^2 + 0{,}75\,\delta_4^2 + \delta_5^2$$

Les calculs ont été effectués pour un grand nombre de valeurs de la cote x_{13} du carbone C_{13}. Nous avons regroupé dans le tableau VI-9 une série de valeurs de Δ et de x_{13} parmi les plus représentatives ainsi que les valeurs des angles θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 et θ_5 obtenues dans chaque cas.

Ces résultats et la courbe de la figure 14 représentant la variation $\Delta = f(x_{13})$ font apparaître un minimum de tension pour une cote du carbone C_{13} voisine de -0,61 Å. Ce calcul préliminaire, en mettant en évidence une configuration privilégiée pour le cycle imidique, permet de limiter l'étude énergétique E.H.T. à un nombre restreint de géométries moléculaires voisines de la configuration précédente.

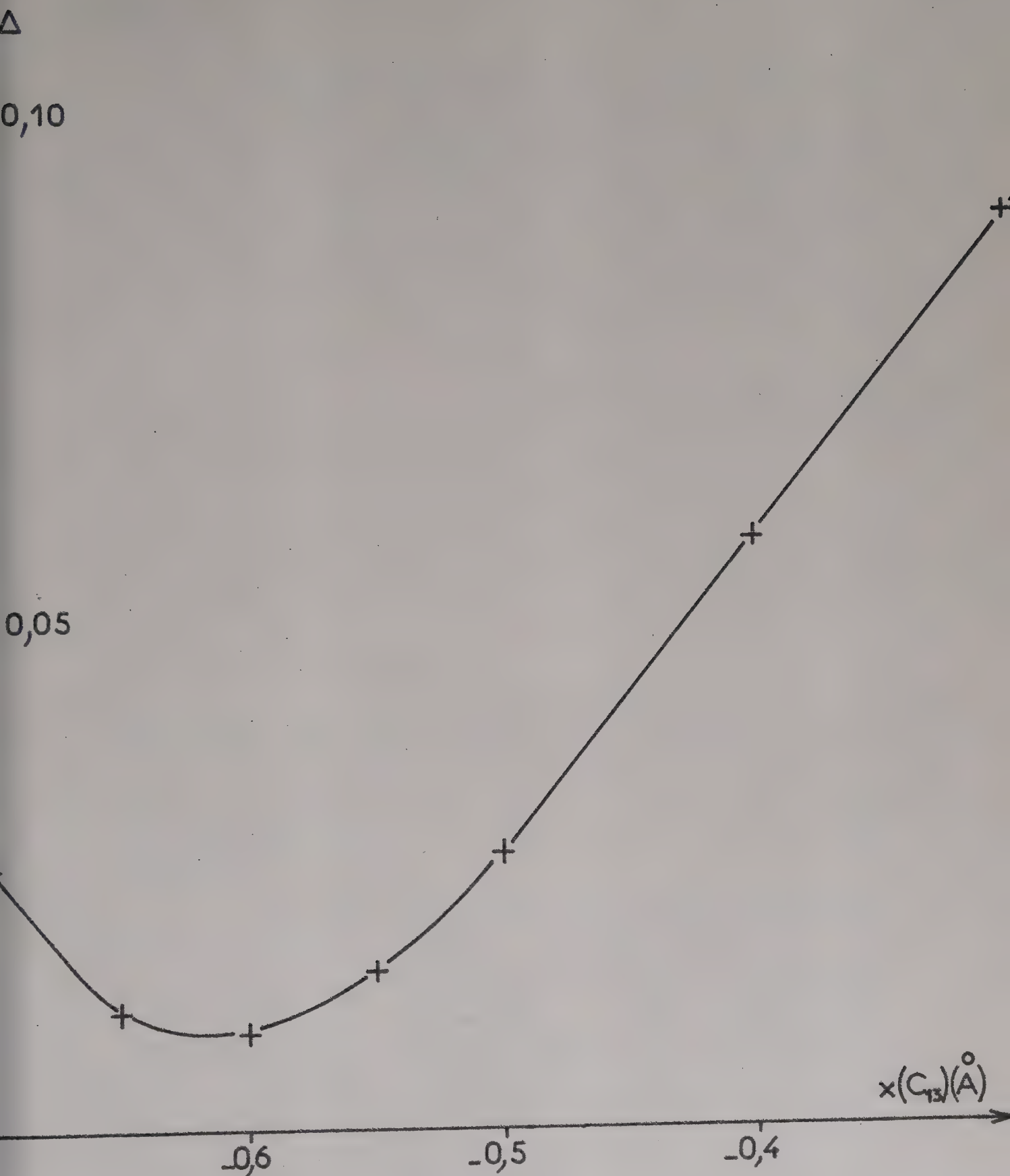
VI.-2-1-3 Résultats énergétiques E.H.T. et géométrie définitive

Les calculs E.H.T. ont été effectués dans un premier temps sur les trois molécules de diphénimide correspondant aux valeurs suivantes de la cote x_{13} : -0,30 ; -0,50 et -0,70 Å.

x_{13} (Å)	Δ	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
- 0,30	0,0899	125°17'	124°56'	129°11'	127°58'	113°39'
- 0,40	0,0579	124°32'	123°25'	127°16'	125°33'	114°05'
- 0,50	0,0271	123°40'	121°04'	124°34'	122°29'	115°01'
- 0,55	0,0156	122°59'	119°58'	122°40'	120°53'	115°17'
- 0,60	0,0095	122°22'	118°26'	120°26'	119°25'	115°53'
- 0,65	0,0116	121°25'	117°11'	117°43'	117°53'	116°07'
- 0,70	0,0257	120°31'	115°35'	114°30'	116°53'	116°35'

TABLEAU VI-9

L'analyse des résultats obtenus et plus précisément de la courbe représentative de la variation $W = (W_{él.} + W_{INT.}) = f(x_{13_o})$ nous montre qu'il existe un minimum énergétique pour une valeur $x_{13} = -0,47$ A. Le calcul E.H.T. effectué sur la molécule de diphénimide correspondante est venu confirmer ce résultat (voir tableau VI-10 et la courbe $W = f(x_{13})$ représentée sur la figure 15).



- Figure 14 -

x_{13} (Å)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
- 0,30	- 1459,360	- 4,751	- 1464,111
- 0,47	- 1459,438	- 4,882	- 1464,320
- 0,50	- 1459,398	- 4,921	- 1464,319
- 0,70	- 1458,869	- 5,071	- 1463,940

TABLEAU VI-10

La géométrie définitive de la molécule de diphénimide correspond donc à une déformation du cycle imidique caractérisé par les cotes suivantes des deux atomes de carbone C_{13} et C_{15} :

$$x_{13} = -0,47 \text{ Å} \quad \text{et} \quad x_{15} = +0,47 \text{ Å}$$

les valeurs des différents angles de ce cycle étant alors les suivantes :

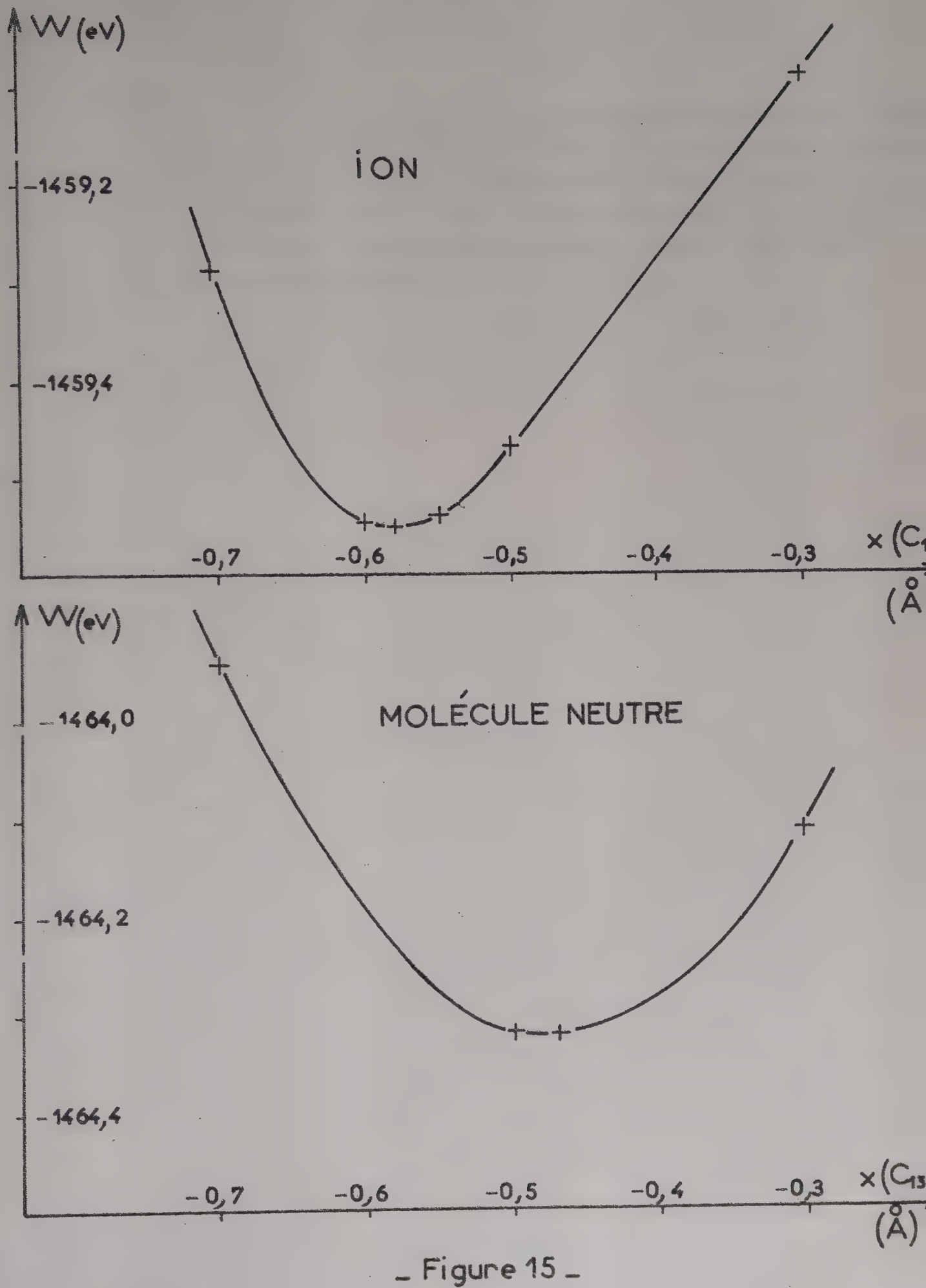
$$\theta_1 = 123°55' \quad \theta_2 = 122°01' \quad \theta_3 = 125°13' \quad \theta_4 = 123°55' \quad \theta_5 = 114°31'$$

VI.-2-2 Ions

Les calculs de minimisation des tensions à l'intérieur du cycle étant les mêmes que précédemment, les différences de conformation entre les molécules neutres et les ions apparaissent au travers des résultats E.H.T., qui mettent en évidence, dans ce second cas, un minimum énergétique pour une configuration du cycle correspondant à une cote $x_{13} = -0,58$ Å (voir tableau VI-11 et figure 15).

x_{13} (Å)	$W_{él.}$ (eV)	$W_{INT.}$ (eV)	W (eV)
- 0,30	- 1453,805	- 5,283	- 1459,088
- 0,50	- 1453,957	- 5,509	- 1459,466
- 0,55	- 1453,947	- 5,592	- 1459,539
- 0,58	- 1453,901	- 5,645	- 1459,546
- 0,60	- 1453,877	- 5,668	- 1459,545
- 0,70	- 1453,493	- 5,792	- 1459,285

TABLEAU VI-11


W (eV)
ION
-1459,2
-1459,4
-0,7
-0,6
-0,5
-0,4
-0,3
x (C
(Å
W(eV)
MOLÉCULE NEUTRE
-1464,0
-1464,2
-1464,4
-0,7
-0,6
-0,5
-0,4
-0,3
x (C13
(Å)

_ Figure 15 _

En conclusion de cette étude conformationnelle sur la série imidique, il nous semble important de noter qu'un calcul préalable des tensions existant à l'intérieur d'une molécule permet de définir une gamme de configurations possibles, donc de limiter le nombre de calculs E.H.T. nécessaires, ce qui est évidemment très appréciable si on tient compte du "coût" relatif de ces deux types de calculs.

- *CHAPITRE SEPTIEME* -

VII.- INTERPRETATION DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES FORCES ACIDES EN SERIES DIPHENIQUE ET DIPHENIMIDIQUE.

Les géométries de base des dérivés non substitués (molécules neutres et ions) des séries diphénique et diphénimidique peuvent être étendues, comme nous l'avons déjà dit aux dérivés substitués en positions 4 et 4,4'. Les calculs E.H.T. ont alors permis, en tenant compte des résultats acquis sur les séries benzénique et benzoïque en particulier, d'interpréter les moments dipolaires et les forces acides de l'ensemble des composés de ces deux séries.

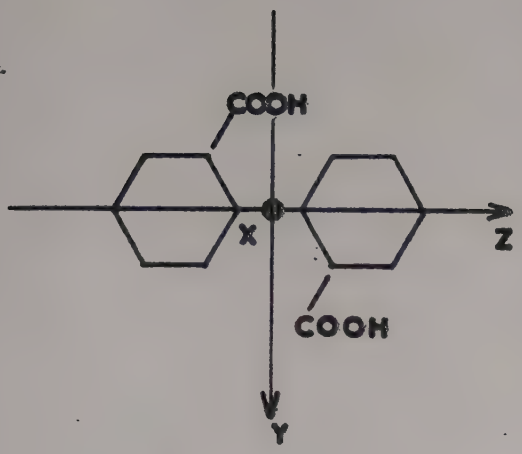
VII.-1 Moments dipolaires

Rappelons que les moments dipolaires sont calculés en tenant compte de la contribution de charge atomique ($\mu_{at.}$) et de la contribution des dipoles atomiques (μ_{sp}). Nous donnons (tableau VII-1), pour chaque diacide ou imide, les valeurs des trois composantes μ_x, μ_y et μ_z et du moment total μ_T issues directement du calcul E.H.T.. Dans les deux dernières colonnes de ce tableau, nous donnons enfin les valeurs du moment $\mu_{calc.} = 0,43\ \mu_T$ et du moment expérimental $\mu_{exp.}$.

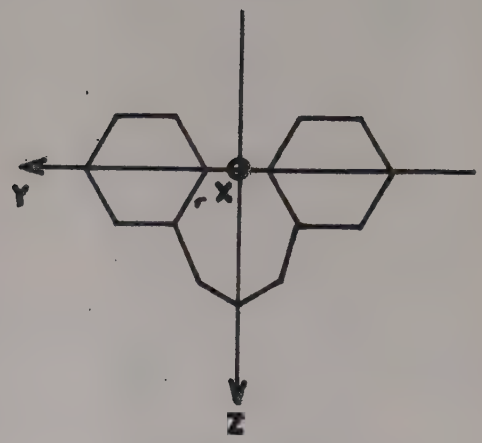
Les trièdres de référence ont été fixés en tenant compte des conventions internationales (74). C'est ainsi que les axes x, y, z ont été choisis, dans le cas de la molécule d'acide diphénique, identiques à ceux de la molécule de biphényle supposée plane (voir figure 16). Pour la molécule de diphénimide, les conventions conduisent à la représentation de la figure 17 ; notons que, dans ce cas, l'origine des coordonnées n'a pas été placée au centre de gravité de la molécule, mais au milieu de la liaison centrale carbone-carbone pour des raisons évidentes de simplification du calcul des coordonnées.

Les résultats obtenus sont, dans l'ensemble, en bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui constitue une preuve supplémentaire de la validité des géométries moléculaires déterminées pour les composés de chacune des deux séries.

Pour illustrer l'accord calcul-expérience, nous avons représenté



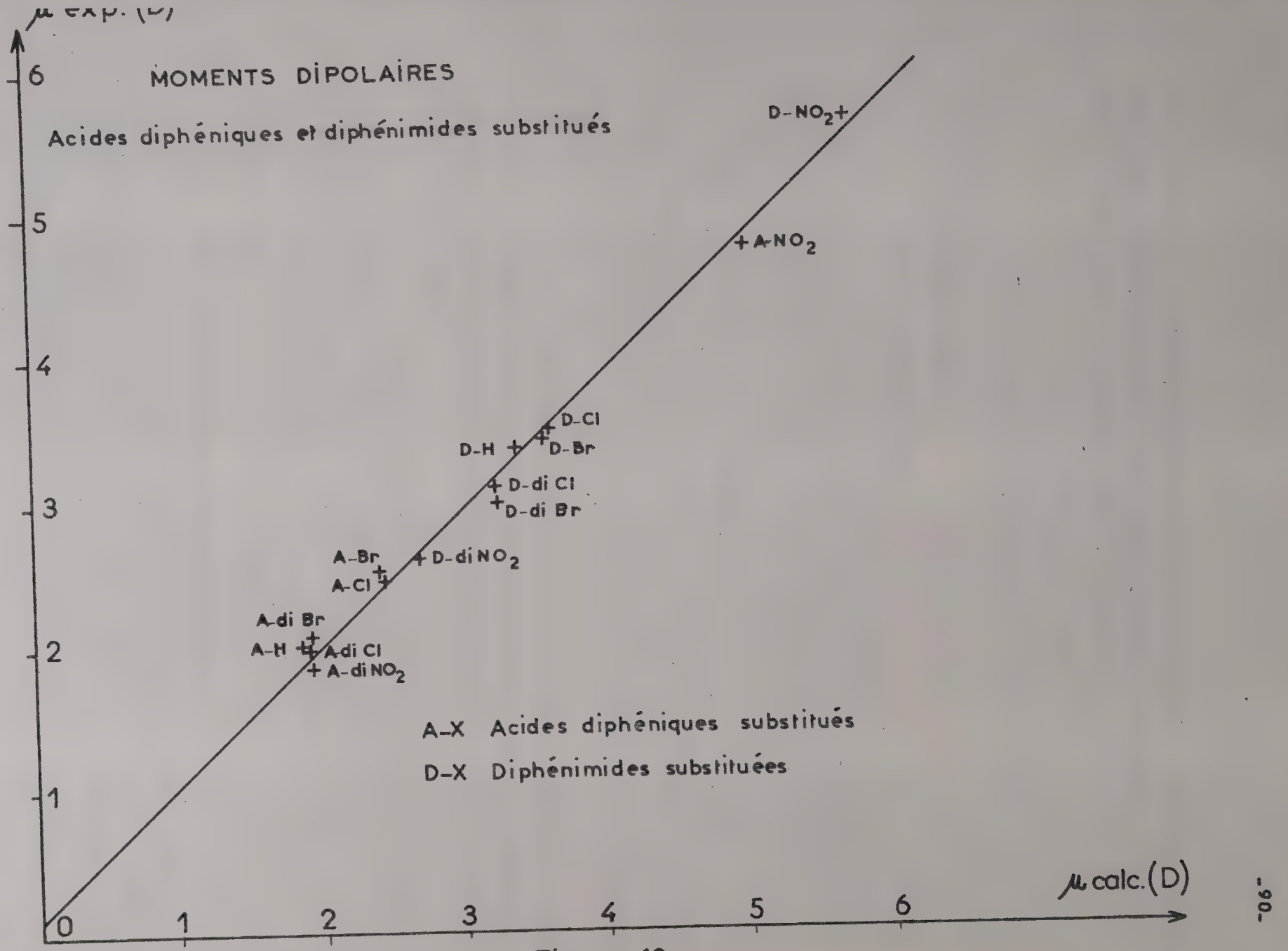
_ Figure16 _



_ Figure17 _

COMPOSES	μ_x(D)	μ_y(D)	μ_z(D)	μ_T(D)	$\mu_{calc.}$(D)	$\mu_{exp.}$(D)
Acide diphénique	- 3,95	- 2,11	0	4,48	1,93	2,00
Acide nitro-4-diphénique	- 3,95	- 2,10	10,77	11,66	5,01	4,75
Acide dinitro-4,4'-diphénique	- 3,95	- 2,11	0	4,48	1,93	1,86
Acide chloro-4-diphénique	- 3,95	- 2,13	3,62	5,77	2,48	2,47
Acide dichloro-4,4'-diphénique	- 3,93	- 2,13	0	4,47	1,92	1,99
Acide bromo-4-diphénique	- 3,95	- 2,12	3,57	5,73	2,46	2,50
Acide dibromo-4,4'-diphénique	- 3,95	- 2,12	0	4,48	1,93	2,04
Diphénimide	0	0	- 7,93	7,93	3,41	3,34
Nitro-4-diphénimide	0	-11,31	- 7,07	13,34	5,74	5,63
Dinitro-4,4'-diphénimide	0	0	- 6,28	6,28	2,70	2,61
Chloro-4-diphénimide	0	- 3,30	- 7,74	8,42	3,62	3,48
Dichloro-4,4'-diphénimide	0	0	- 7,58	7,58	3,26	3,08
Bromo-4-diphénimide	0	- 3,19	- 7,76	8,39	3,61	3,45
Dibromo-4,4'-diphénimide	0	0	- 7,61	7,61	3,27	3,00

TABLEAU VII-1


μ exp. (D)
MOMENTS DIPOLAIRES
Acides diphéniques et diphénimides substitués
D-NO2
A-NO2
D-Cl
D-H
D-Br
D-di Cl
D-di Br
A-Br
D-di NO2
A-Cl
A-di Br
A-H
A-di Cl
A-di NO2
A-X Acides diphéniques substitués
D-X Diphénimides substituées
μ calc. (D)
0
1
2
3
4
5
6

_ Figure 18 _

sur la figure 18 l'ensemble des points correspondants aux 14 molécules étudiées, ainsi que la meilleure droite (obtenue par la méthode des moindres carrés) passant par ces points. Les résultats sont les suivants :

$$\mu_{exp.} = 0,95\ \mu_{calc.} + 0,09$$

avec un coefficient de corrélation $r = 0,998$.

VII.-2 Forces acides

VII.-2-1 Généralités

Nous avons pu montrer en étudiant l'influence de la substitution sur les constantes de dissociation des acides benzoïques substitués, qu'il est possible d'évaluer les quantités $D_H^X(pK)$ en écrivant :

$$D_H^X(pK) = pK_X - pK_H = -\rho\sigma_X = -\frac{1}{2,303RT}\left[D_H^X(\Delta W_{él.}) + D_H^X(\Delta W_{solv.}) \right], \qquad 34$$

$\Delta W_{él.}$ représentant la variation d'énergie électronique et $\Delta W_{solv.}$ la variation d'énergie de solvatation quand on passe de la molécule neutre à l'ion, l'énergie de solvatation étant calculée comme nous l'avons indiqué au paragraphe I.-3-3.

Nous avons cherché à montrer, dans ce chapitre, que les résultats précédents pouvaient être étendus à des séries très différentes, ce qui est le cas si on considère les acides diphéniques d'une part, les diphénimides d'autre part.

Pour chaque composé étudié, nous donnerons successivement les valeurs des énergies électroniques (molécule neutre $W_{él.}$ et ion $W'_{él.}$) et les différences $\Delta W_{él.} = (W'_{él.} - W_{él.})$ correspondantes, ainsi que les valeurs des énergies de solvatation $W_{solv.}$ et $W'_{solv.}$ et les différences $\Delta W_{solv.} = (W'_{solv.} - W_{solv.})$ et $\Delta W_T = (\Delta W_{él.} + \Delta W_{solv.})$.

VII.-2-2 Acides diphéniques substitués

Comme nous l'avons déjà vu (voir chapitre V-1), les différentes étapes de l'ionisation des acides diphéniques mettent en jeu 4 constantes de dissociation k_α, k_β, k_γ et k_δ, l'expérience nous permettant en fait d'accéder aux valeurs des constantes K_1 et K_2 qui sont telles que :

$$K_1 = k_\alpha + k_\beta \qquad 35$$

$$\text{et} \qquad K_2 = \frac{k_\gamma \, k_\delta}{k_\gamma + k_\delta} \qquad \underline{36}$$

Dans le cas de la série symétrique (dérivés disubstitués en 4,4'), nous avons en fait :

$$k_\alpha = k_\beta = k_1$$

$$\text{et} \qquad k_\gamma = k_\delta = k_2$$

$$\text{c'est-à-dire} \qquad pk_1 = pK_1 + 0{,}3$$

$$\text{et} \qquad pk_2 = pK_2 - 0{,}3$$

et les valeurs des constantes k_1 et k_2 sont donc connues.

Dans le cas de la série dissymétrique (dérivés monosubstitués en 4) par contre, l'expérience nous fournit les valeurs des constantes K_1 et K_2, mais ne nous permet pas d'accéder aux valeurs des constantes intermédiaires k_α, k_β, k_γ, et k_δ.

Nous avons alors cherché à évaluer ces dernières en étudiant, dans un premier temps, la relation :

$$D_H^X(pk) = pk_X - pk_H = f\left[D_H^X(\Delta W_T)\right]$$

pour les composés de la série symétrique pour lesquels les constantes de dissociation sont connues.

Nous avons, ensuite, transposé la relation obtenue à la série dissymétrique et calculé les valeurs des constantes k_α, k_β, k_γ, et k_δ dans chaque cas.

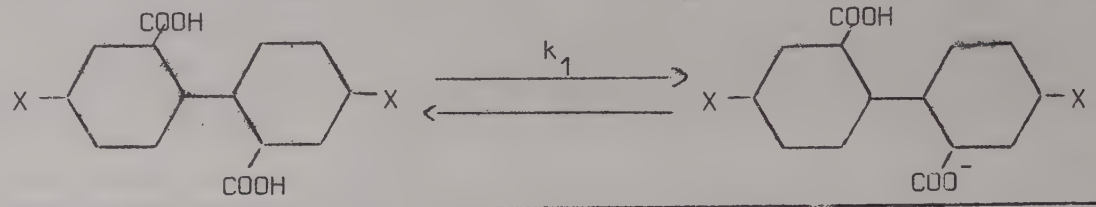
Nous avons, enfin, vérifié la validité de ces résultats en calculant les valeurs des constantes K_1 et K_2 à l'aide des relations 35 et 36 et comparé ces valeurs aux valeurs expérimentales.

On trouvera dans les tableaux VII-2 à VII-4 l'ensemble des résultats concernant les séries symétrique et dissymétrique. (Rappelons que les mesures des pK des acides diphéniques ayant été faites en milieu aqueux et à la température de 25°C, les énergies de solvatation sont toutes ici multipliées par le facteur :

$$1 - \frac{1}{D} = 0{,}987)$$

SERIE SYMETRIQUE - CONSTANTES k_1

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pK_1	pk_1
-H	- 1634,140	- 1630,267	3,873	1,675	0,716	- 0,959	2,914	3,86	4,18
$-NO_2$	- 2296,185	- 2292,343	3,842	1,761	1,053	- 0,708	3,134	2,95	3,25
-Cl	- 1871,313	- 1867,441	3,872	1,786	0,884	- 0,902	2,970	3,22	3,52
-Br	- 1858,934	- 1855,060	3,874	1,788	0,879	- 0,909	2,965	3,10	3,40



SERIE SYMETRIQUE - CONSTANTES k_2

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pK_2	pk_2
-H	- 1630,267	- 1626,299	3,968	0,716	- 0,685	- 1,401	2,567	5,79	5,49
$-NO_2$	- 2292,343	- 2288,333	4,010	1,053	- 0,098	- 1,151	2,859	4,08	3,78
-Cl	- 1867,441	- 1863,467	3,974	0,884	- 0,459	- 1,343	2,631	4,93	4,63
-Br	- 1855,060	- 1851,087	3,973	0,879	- 0,427	- 1,306	2,667	4,93	4,63

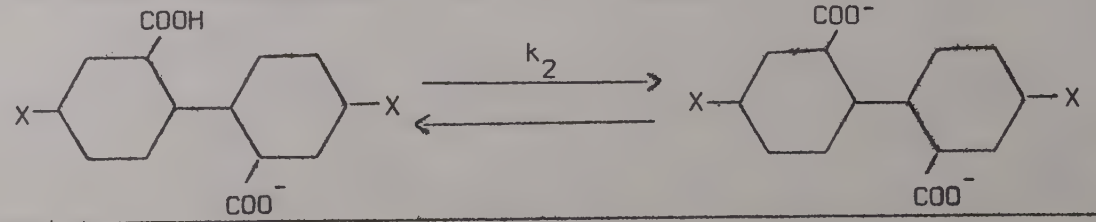
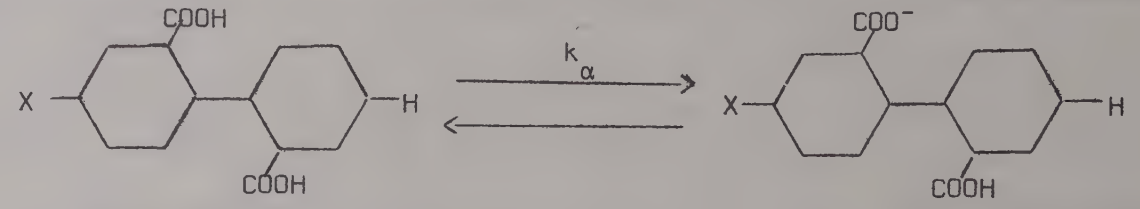


TABLEAU VII-2

SERIE DISSYMETRIQUE - CONSTANTES k_α

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pk_α
-H	- 1634,140	- 1630,267	3,873	1,675	0,716	- 0,959	2,914	4,18
$-NO_2$	- 1965,195	- 1961,317	3,878	1,749	0,912	- 0,837	3,041	-
-Cl	- 1752,730	- 1748,862	3,868	1,731	0,800	- 0,931	2,937	-
-Br	- 1746,532	- 1742,665	3,867	1,721	0,786	- 0,935	2,932	-



SERIE DISSYMETRIQUE - CONSTANTES k_β

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pk_β
-H	- 1634,140	- 1630,267	3,873	1,675	0,716	- 0,959	2,914	4,18
$-NO_2$	- 1965,195	- 1961,311	3,884	1,749	0,916	- 0,833	3,051	-
-Cl	- 1752,730	- 1748,862	3,868	1,731	0,800	- 0,931	2,937	-
-Br	- 1746,532	- 1742,672	3,860	1,721	0,788	- 0,933	2,927	-

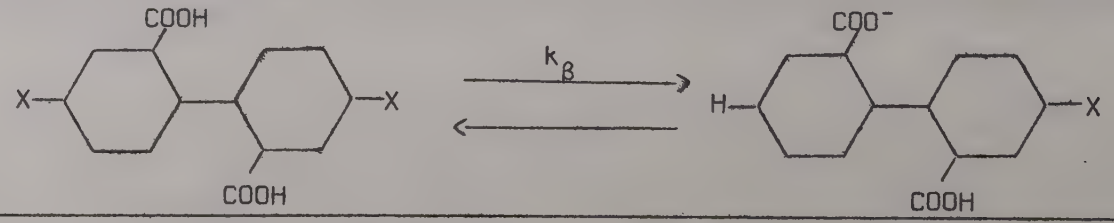
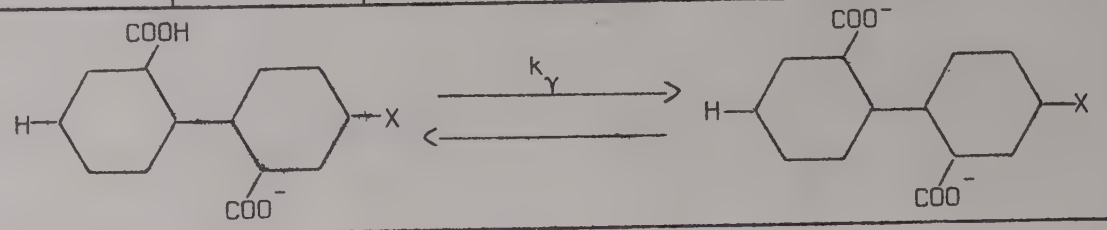


TABLEAU VII-3

SERIE DISSYMETRIQUE - CONSTANTES k_γ

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pk_γ
-H	- 1630,267	- 1626,299	3,968	0,716	- 0,685	- 1,401	2,567	5,49
$-NO_2$	- 1961,317	- 1957,334	3,983	0,912	- 0,358	- 1,270	2,713	-
-Cl	- 1748,862	- 1744,883	3,979	0,800	- 0,573	- 1,373	2,606	-
-Br	- 1742,665	- 1738,683	3,982	0,786	- 0,600	- 1,386	2,596	-



SERIE DISSYMETRIQUE - CONSTANTES k_δ

X	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pk_δ
-H	- 1630,267	- 1626,299	3,968	0,716	- 0,685	- 1,401	2,567	5,49
$-NO_2$	- 1961,311	- 1957,334	3,977	0,916	- 0,358	- 1,274	2,703	-
-Cl	- 1748,862	- 1744,883	3,979	0,800	- 0,573	- 1,373	2,606	-
-Br	- 1742,672	- 1738,683	3,989	0,788	- 0,600	- 1,388	2,601	-

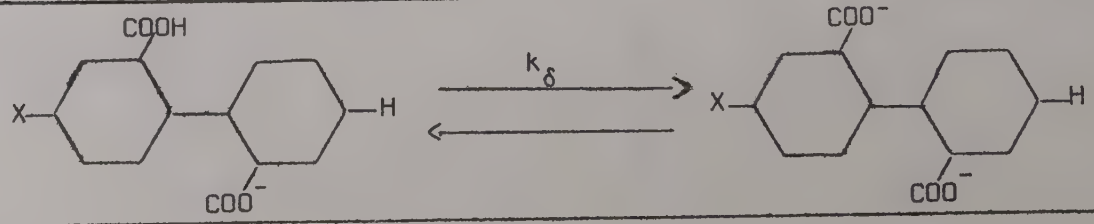
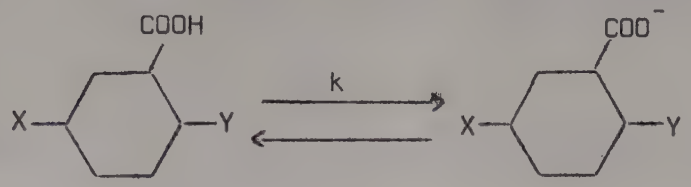
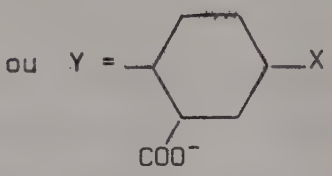


TABLEAU VII-4

Nous pouvons schématiser l'ensemble des dissociations observées en série symétrique de la façon suivante :



avec X = -H,-NO_2,-Cl et -Br

et ($=Y_o$ quand X = H) ou 

L'application de la relation 34 nous amène alors à étudier ici la variation suivante :

$$D^{X,Y}_{H,Y_o}(pk) = f\left[D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)\right]$$

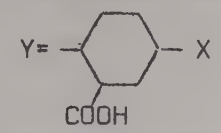
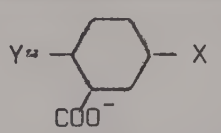
				
X	$D^{X,Y}_{H,Y_o}(pk)$	$D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$	$D^{X,Y}_{H,Y_o}(pk)$	$D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$
-H	0	0	1,31	- 0,347 eV
$-NO_2$	- 0,93	0,220 eV	- 0,40	- 0,055 -
-Cl	- 0,66	0,056 -	0,45	- 0,283 -
-Br	- 0,78	0,051 -	0,45	- 0,247 -

TABLEAU VII-5

Les résultats correspondants, regroupés dans le tableau VII-5, conduisent à :

$$D^{X,Y}_{H,Y_o}(pk) = -3,65\left[D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)\right] - 0,35 \qquad 37$$

avec un coefficient de corrélation r = 0,935.

L'expression 37 pouvant s'écrire :

$$pk_{(X,Y)} = pk_H - 0,35 - 3,65\left[D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)\right]$$

avec $pk_H = 4,18$

donc finalement :

$$pk_{(X,Y)} = 3,83 - 3,65\left[D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)\right] \qquad 38$$

La relation 38 appliquée à la série dissymétrique conduit aux résultats regroupés dans le tableau VII-6, tableau dans lequel nous donnons les valeurs des constantes k_α, k_β, k_γ et k_δ calculées, ainsi que les valeurs des pK (pK_1 et pK_2) qui s'en déduisent.

Afin de tester de façon plus complète l'ensemble de ces résultats, nous avons comparé, pour tous les composés étudiés (symétriques et dissymétriques) les valeurs calculées des différents pK aux valeurs expérimentales (voir tableau VII-7).

	SERIE SYMETRIQUE				SERIE DISSYMETRIQUE			
X	pK_1(calc)	pK_1(exp)	pK_2(calc)	pK_2(exp)	pK_1(calc)	pK_1(exp)	pK_2(calc)	pK_2(exp)
-H	3,53	3,88	5,40	5,79	-	-	-	-
$-NO_2$	2,73	2,95	4,33	4,08	3,05	3,19	4,88	4,71
-Cl	3,33	3,22	5,16	4,93	3,45	3,22	5,25	5,03
-Br	3,34	3,10	5,03	4,93	3,47	3,20	5,28	5,02

TABLEAU VII-7

La droite de régression linéaire : pK(exp.)= a pK(calc.)+b est la suivante (moindres carrés) :

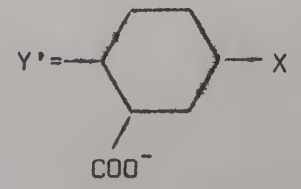
$$pK(exp.) = 0,95\ pK(calc.) + 0,13$$

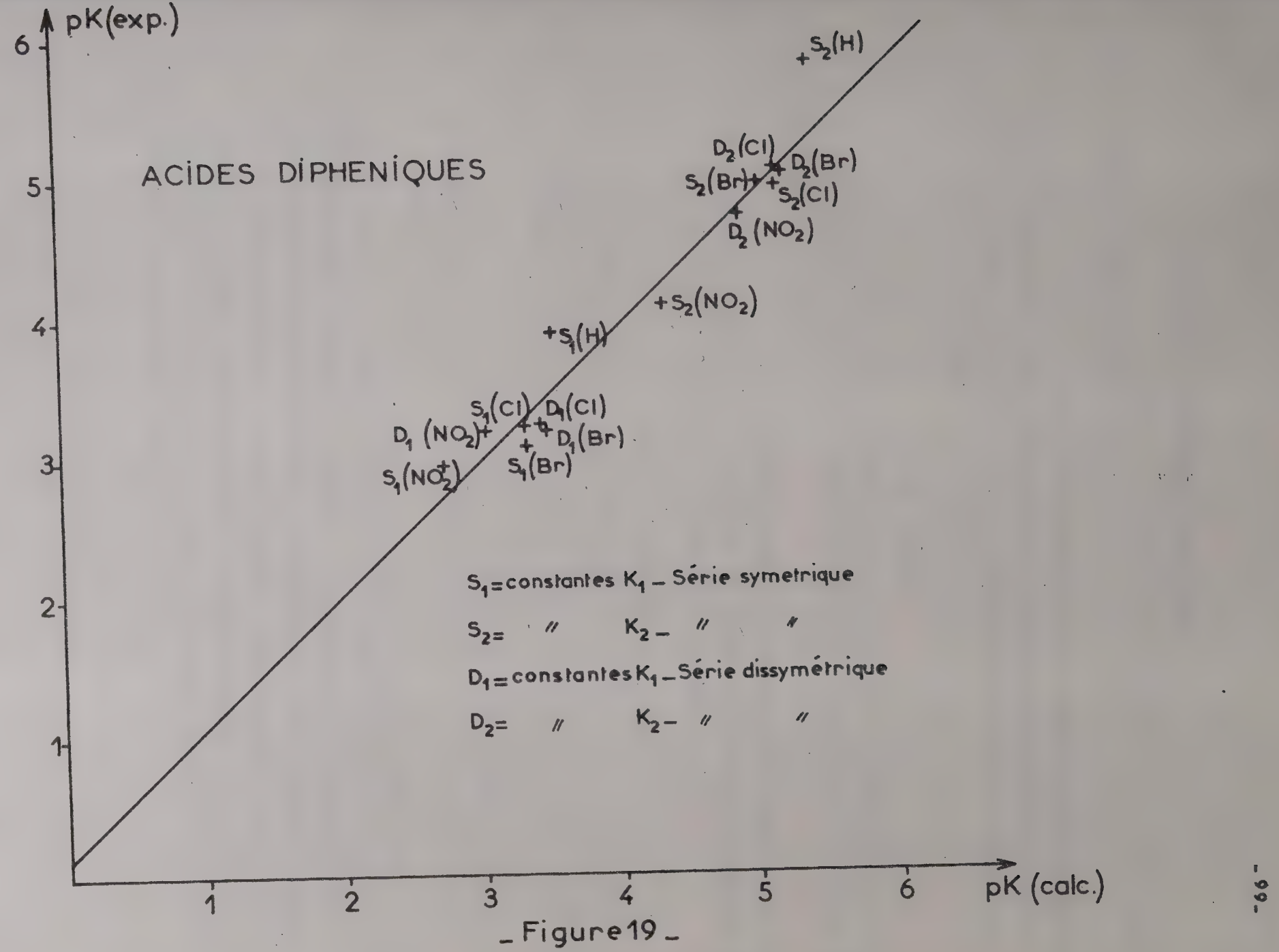
avec un coefficient de corrélation $r = 0,97$.

Les résultats obtenus sur la série diphénique sont donc satisfaisants dans l'ensemble (la figure 19 permet d'apprécier la valeur de l'accord entre pK expérimentaux et calculés) et confirment ceux que nous avions précédemment obtenu sur la série benzoïque. Il est, en effet, intéressant de noter que, dans un cas comme dans l'autre, la seule variation d'énergie électronique ne peut rendre compte du phénomène.

SERIE DISSYMETRIQUE								
X	$D^{X,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$ (eV)	pk_α	$D^{H,Y}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$ (eV)	pk_β	k_α	k_β	$K_1=k_\alpha + k_\beta$	pK_1(calc.)
$-NO_2$	0,127	3,37	0,137	3,33	$4,26.10^{-4}$	$4,67.10^{-4}$	$8,93.10^{-4}$	3,05
-Cl	0,023	3,75	0,023	3,75	$1,78.10^{-4}$	$1,78.10^{-4}$	$3,56.10^{-4}$	3,45
-Br	0,018	3,76	0,013	3,78	$1,74.10^{-4}$	$1,66.10^{-4}$	$3,40.10^{-4}$	3,47
X	$D^{H,Y'}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$ (eV)	pk_γ	$D^{X,Y'}_{H,Y_o}(\Delta W_T)$ (eV)	pk_δ	k_γ	k_δ	$K_2=\frac{k_\gamma k_\delta}{k_\gamma + k_\delta}$	pK_2(calc.)
$-NO_2$	- 0,201	4,56	- 0,211	4,60	$2,76.10^{-5}$	$2,50.10^{-5}$	$1,31.10^{-5}$	4,88
-Cl	- 0,308	4,95	- 0,308	4,95	$1,12.10^{-5}$	$1,12.10^{-5}$	$0,56.10^{-5}$	5,25
-Br	- 0,318	4,99	- 0,313	4,97	$1,02.10^{-5}$	$1,07.10^{-5}$	$0,52.10^{-5}$	5,28

TABLEAU VII-6

avec  (=Y'_o quand X = H)


pK(exp.)
pK (calc.)
ACIDES DIPHENIQUES
$S_2(H)$
$D_2(Cl)$
$D_2(Br)$
$S_2(Br)$
$S_2(Cl)$
$D_2(NO_2)$
$S_2(NO_2)$
$S_1(H)$
$S_1(Cl)$
$D_1(Cl)$
$D_1(NO_2)$
$D_1(Br)$
$S_1(Br)$
$S_1(NO_2)$
S_1=constantes K_1 – Série symetrique
S_2= // K_2 – // //
D_1=constantes K_1 – Série dissymétrique
D_2= // K_2 – // //

– Figure 19 –

VII.-2-3 Diphénimides substituées

Nous avons rassemblé dans le tableau VII-8 les résultats obtenus en série diphénimidique.

Notons, à ce propos, que les mesures expérimentales des pK des diphénimides substituées ayant été effectuées en milieu éthanolique à 25°C, les énergies de solvatation des molécules neutres et des ions sont ici calculées en tenant compte d'un facteur :

$$(1 - \frac{1}{D}) = 0,959 \ .$$

Nous donnons, d'autre part, les résultats concernant la diphénimide dinitrée quoique nous ne possédions pas, dans ce cas, de valeur expérimentale du pK.

Nous pouvons, comme précédemment, apprécier la corrélation existant entre les quantités $D_H^X(pK)$ et $D_H^X(\Delta W_T)$ en utilisant la méthode des moindres carrés. Les résultats du tableau VII-9 conduisent à :

$$D_H^X(pK) = - 9,27 \left[D_H^X(\Delta W_T) \right] - 0,14 \qquad 39$$

avec un coefficient de régression linéaire r = 0,927, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ceux obtenus tant en série benzoïque qu'en série diphénique. La corrélation ci-dessus est représentée sur la figure 20.

Notons que la valeur de la quantité $D_H^X(pK)$ fournie par le calcul dans le cas de la diphénimide dinitrée conduit pour cette dernière à un pK(calc.) = 10,55.

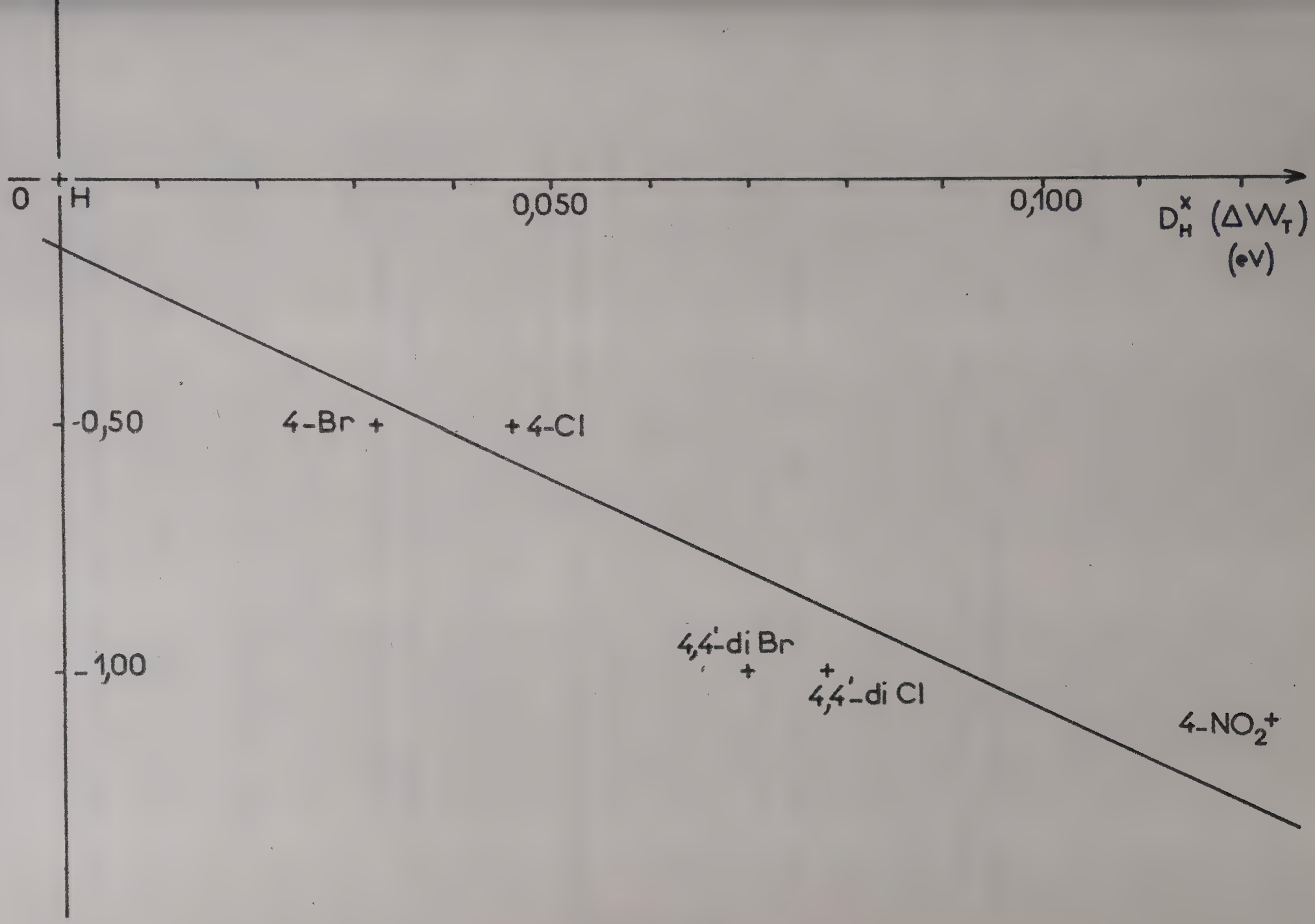
Les résultats, somme toute satisfaisants, obtenus tant sur les moments dipolaires que sur les forces acides des acides diphéniques et des diphénimides substitués, apportent une justification supplémentaire à la validité des géométries moléculaires déterminées pour ces différents composés et nous autorisent donc à soutenir l'opinion selon laquelle la méthode E.H.T. permet de déterminer correctement les différents paramètres géométriques envisagés et, à partir des conformations qui en découlent, une interprétation valable des deux observables étudiés ici.

X	Y	$W_{él.}$ (eV)	$W'_{él.}$ (eV)	$\Delta W_{él.}$ (eV)	$W_{solv.}$ (eV)	$W'_{solv.}$ (eV)	$\Delta W_{solv.}$ (eV)	ΔW_T (eV)	pK
H	H	- 1459,438	- 1453,901	5,537	0,324	0,336	0,012	5,549	12,7
H	NO_2	- 1790,475	- 1784,933	5,542	0,357	0,488	0,131	5,673	11,6
NO_2	NO_2	- 2121,478	- 2115,932	5,546	0,328	0,548	0,220	5,766	-
H	Cl	- 1578,058	- 1572,509	5,549	0,368	0,414	0,046	5,595	12,2
Cl	Cl	- 1696,660	- 1691,113	5,547	0,412	0,492	0,080	5,627	11,7
H	Br	- 1571,861	- 1566,311	5,550	0,372	0,403	0,031	5,581	12,2
Br	Br	- 1684,277	- 1678,725	5,552	0,421	0,488	0,067	5,619	11,7

TABLEAU VII-8

COMPOSES	H	4-NO_2	4,4'-diNO_2	4-Cl	4,4'-diCl	4-Br	4,4'-diBr
$D_H^X(\Delta W_T)$ (eV)	0	0,124	0,217	0,046	0,078	0,032	0,070
$D_H^X(pK)$	0	-1,10	-	-0,50	-1,00	-0,50	-1,00

TABLEAU VII-9


0
H
0,050
0,100
D_H^x (ΔW_T)
(eV)
-0,50
-1,00
4-Br +
+4-Cl
4,4'-di Br
+
+
4,4'-di Cl
4-NO_2^+

_ Figure 20 _

- *CONCLUSION* -

Au terme de ce travail, il semble possible de répondre affirmativement aux trois questions que nous nous posions à l'origine. Evidemment, dans un tel problème, la prudence est toujours de rigueur et on ne saurait affirmer que, pour les deux observables que nous avons étudié, la méthode E.H.T., utilisée selon notre procédure et avec nos paramètres, ne sera jamais mise en échec.

Néanmoins, dans le cadre du laboratoire, nous avons testé cette procédure sur des molécules extrêmement différentes, telles que les chloroferrocènes. Les résultats (75) semblent confirmer notre analyse : nous calculons, pour le monochloroferrocène un moment dipolaire de 1,66 D pour une valeur expérimentale de 1,55 D et pour le dichloroferrocène un moment de 2,18 D pour une valeur expérimentale de 2,07 D ; dans ce dernier cas, un angle de conformation entre en jeu et le calcul a été effectué pour la valeur proposée par LUMBROSO (76). Ces travaux, sans être encore parfaitement concluants, sont assez encourageants.

Reste le problème des longueurs de liaison. On peut s'interroger sur le fait de savoir si la condition de minimum énergétique présente le même sens quand on l'applique aux angles et aux longueurs. En effet, il est clair que la procédure de détermination des éléments non diagonaux dans la méthode de HOFFMANN, par l'intermédiaire de la formule WOLFSBERG et HELMHOLTZ :

$$H_{ij} = 0{,}5\ K\ (H_{ii} + H_{jj})\ S_{ij}$$

quand on la compare à l'expression de la même quantité dans le cadre HARTREE-FOCK (13) :

$$H_{ij} = H^{c}_{ij} + \sum_{k}\sum_{l} P_{kl}\left[(ij/kl) - \frac{1}{2}\,(ik/jl)\right],$$

laisse prévoir une dépendance angulaire très voisine pour les deux expres-

sions, tandis que la dépendance radiale ne peut évidemment pas conduire à des minima voisins.

La solution pourrait être recherchée en se souvenant que la méthode E.H.T. appartient à l'ensemble des méthodes de type Hückel et que, de ce fait, l'une des deux solutions ci-dessous pourrait éventuellement conduire à des résultats satisfaisants :

1°) Construire dans le cadre de la méthode E.H.T. un système de courbes étalons reliant la population de recouvrement à la longueur de la liaison par une formule analogue à celle de Coulson.

2°) Admettre, pour toutes les liaisons essentiellement simples, des distances définies et déterminer, par une méthode de type Hückel réduite aux électrons π, les distances des liaisons ayant un ordre supérieur à l'unité.

- *BIBLIOGRAPHIE* -

(1) M.J.S. DEWAR, Molecular Orbitals, Fortschr. chem. Forschg., 1971, 23, 1

(2) R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 1963, 39, 1397

(3) L.C. ALLEN et J.D. RUSSELL, J. chem. Phys., 1967, 46, 1029

(4) W. ADAM, A. GRIMISON, R. HOFFMANN et C.Z. DE ORTIZ, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1509

(5) F. JORDAN et B. PULLMAN, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 9, 242

(6) J. PALDUS et P. HRABĚ, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 11, 401

(7) M. DEVANNEAUX, J. DEVANNEAUX, J.F. LABARRE et C. LEIBOVICI, J. Chim., phys., 1970, 67, 1949

(8) A.S.N. MURTHY, S.N. BHAT et C.N.R. RAO, J. chem. Soc., 1970, 8, 1251

(9) H. VAN DER MEER, Molec. Phys., 1970, 18, 401

(10) V. GALASSO, G. DE ALTI et A. BIGOTTO, Tetrahedron, 1971, 27, 991

(11) V. GALASSO et G. DE ALTI, Tetrahedron, 1971, 27, 4947

(12) K.G.R. PACHLER et J.P. TOLLEMAERE, J. Mol. Structure, 1971, 8, 83

(13) G. KLOPMAN et B. O'LEARY, All-valence Electrons S.C.F. Calculations of Large Organic Molecules, Fortschr. chem. Forschg., 1970, 15, 4

(14) R. HOFFMANN, J. chem. Phys., 1964, 40, 2745

(15) M. WOLFSBERG et L. HELMHOLTZ, J. chem. Phys., 1952, 20, 837

(16) R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF, J. chem. Phys., 1949, 17, 1248

(17) H.A. SKINNER et H.O. PRITCHARD, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1254

(18) H.O. PRITCHARD et H.A. SKINNER, Chem. Rev., 1955, 55, 745

(19) J.F. YAN, F.A. MOMANY, R. HOFFMANN et H.A. SCHERAGA, J. phys. Chem., 1970, 74, 420

(20) R. HOFFMANN, G.D. ZEISS et G.W. VAN DINE, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1485

(21) A. PULLMAN, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1969, 158, 65

(22) D.B. BOYD, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1972, 23, 383

(23) Interatomic Distances (+ Supplément), London, Chemical Society Edts, 1965

(24) J.W. SMITH, Electric Dipole Moments, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955

(25) A. MARYOTT et F. BUCKLEY, Table of Dielectric Constants and Electric Dipole Moments of Substances in the Gaseous State, National Bureau of Standards Circular 537, 1953

(26) D.G. CARROLL, A.T. AMSTRONG, S.P. Mc GLYNN, J. chem. Phys., 1966, 44, 1865

(27) G. COLOMBETTI, C. PETRONGOLO, Theoret. chim. Acta (Berl.) 1971, 20,31

(28) H. BASCH, A. VISTE et H.B. GRAY, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1965, 3, 458

(29) H.D. HESS, A. BAUDER et H.H. GUNTHARD, J. Mol. Spectroscopy, 1967, 22, 208

(30) A.C. LITTLEJOHN et J.W. SMITH, J. chem. Soc., 1954, 2552

(31) R. DAUDEL, Théorie quantique de la réactivité chimique, Gauthiers-Villars, 1967

(32) C.R. GUERILLOT, J. Chim. phys., 1960, 57, 1039

(33) R.W. TAFT, J.N.C. DENO et P.S. SKELL, Annu. Rev. phys. Chem., 1958, 9, 287

(34) J. KUTHAN et V. SKALA, Z. chem., 1968, 8, 340

(35) M.T. REETZ, Tetrahedron Letters (London) 1967, 36, 3549

(36) M.M. KRAYUSHKIN, S.G. GAGARIN, V.V. SEVOST'YANOVA, Izv. Akad. Nank. SSSR Sev. Khim., 1970, 1, 37

(37) G.T. HOIJTINK, E. DE BOER, P.H. VAN DER MEIJ et W.P. WEIJLAND, Rec. Trav. chim. Pays Bas, 1956, 75, 487

(38) F. PERADEJORDI, Cahiers de Physique, 1963, 17, 393

(39) O. CHALVET, I. JANO, C.R. Acad. Sci., 1964, 259, 1867

(40) I. JANO, C.R. Acad. Sci., 1965, 261, 103

(41) C. ASLANGUL, R. CONSTANCIEL, R. DAUDEL et P. KOTTIS, Advances in Quantum Chemistry, Academic Press, 1972, p. 93

(42) A.A. MARYOTT et E.R. SMITH, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards Circular 514, 1951

(43) A. BOTREL, C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 339

(44) A. BOTREL et C.R. GUERILLOT, C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 839

(45) A. BOTREL et C.R. GUERILLOT, C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 1663

(46) H.W. UNDERWOOD et E.L. KOCHMANN, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, 2069

(47) F.J. MOORE et E.H. HUNTRESS, J. amer. chem. Soc., 1927, 49, 1328

(48) C. COURTOT, Ann. Chim., 1930, 14, 69

(49) J. SCHMIDT et A. KÄMPF, Ber., 1903, 4, 3738

(50) L. OYSTER et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1921, 43, 209

(51) A.J. NUNN, K. SCHOFIELD et R.S. THEOBALD, J. chem. Soc., 1952, 3, 2801

(52) J. SCHMIDT et R. SCHALL, Ber., 1906, 39, 3895

(53) E.H. HUNTRESS, I.S. CLIFF et E.R. ATKINSON, J. am. chem. Soc., 1933, 55, 4270

(54) J. SCHMIDT et E. JUNGHANS, Ber., 1904, 37, 3566

(55) H.W. UNDERWOOD, J. et L.A. CLOUGH, J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 585

(56) R.C. ROBERTS et T.B. JOHNSON,J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 1396

(57) F. BELL et P.H. ROBINSON, J. chem. Soc., 1927, 2, 1695

(58) R.J.W. LE FEVRE et H. VINE, J. chem. Soc., 1938, 970

(59) G. HEDESTRAND, Z. phys. Chem., 1929, B2, 428

(60) A. WEISSBERGER, E.S. PROSKAVER, J.A. RIDDICK et E.E. TOOPS, Organic Solvents (2de Edition), Interscience Publishers New-York, 1955

(61) J.C. SPEAKMAN, J. chem. Soc., 1940, 855

(62) J.C. SPEAKMAN, J. chem. Soc., 1941, 490

(63) J.C. SPEAKMAN, J. chem. Soc., 1943, 270

(64) A. WEISSBERGER, Physical Methods of Organic Chemistry, Volume I, Part. IV, Interscience Publishers, New-York, 1960

(65) R. THUAIRE, Bull. Soc. chim., 1966, 12, 3944

(66) W.J. GELSEMA, Thèse, Université d'Utrecht, 1964

(67) R.H. CUNDIFF et P.C. MARKUNAS, Anal. Chem., 1962, 34, 584

(68) R.H. CUNDIFF et P.C. MARKUNAS, Anal. chim. Acta, 1959, 20, 507

(69) G.A. HARLOW, C.M. NOBLE et G.E.A. WYLD, Anal. Chem., 1956, 28, 787

(70) J. DHAR, Proc. nat. Inst. Sci. India, 1949, 15, 11

(71) O. BASTIANSEN, Acta chem. scand., 1949, 3, 408

(72) R. GRINTER, Mol. Phys., 1966, 11, 7

(73) P. SCHUSTER, Monatsh. Chem., 1969, 100, 1033

(74) M. ORCHIN et H.H. JAFFÉ, Symmetry, Orbitals and Spectra, John Wiley and Sons, Inc. New-York (1971)

(75) P. DIBOUT, Thèse de 3è cycle, Université de Rennes, 1973

(76) H. LUMBROSO,C. PIGENET, H.L. LENTZNER, W.E. WATTS, Tetrahedron, 1972, 28, 111.

- S O M M A I R E -

		Pages
INTRODUCTION		
CHAPITRE I	UTILISATION DE LA METHODE DE HUCKEL ETENDUE POUR L'INTERPRETATION DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES FORCES ACIDES	4
I.-1	Généralités sur la méthode E.H.T.	4
I.-1-1	Formulation	4
I.-1-2	Paramètres	4
I.-2	Calcul des moments dipolaires à l'aide de la méthode E.H.T.	5
I.-2-1	Généralités	5
I.-2-2	Calcul théorique du moment dipolaire	6
I.-2-3	Résultats obtenus sur la série des dérivés monosubstitués du benzène	7
I.-2-4	Etude des paramètres de l'oxygène à l'aide de la méthode I.E.H.T.	10
I.-2-5	Détermination de la constante K	13
I.-2-6	Etude de la transférabilité de la constante K	14
I.-3	Etude des forces acides dans le cadre de la méthode E.H.T.	18
I.-3-1	Généralités	18
I.-3-2	Etude de l'influence sur la force acide de la variation d'énergie électronique	19
I.-3-3	Etude de l'influence sur la force acide de la variation d'énergie de solvatation	26
I.-4	Conclusions	30
CHAPITRE II	PREPARATION DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2', NON SUBSTITUE, MONOSUBSTITUES, EN POSITION 4 ET DISUBSTITUES EN POSITIONS 4,4'	33
II.-1	Exposé général	33
II.-2	Partie expérimentale	33

CHAPITRE III PREPARATION DES DIPHENIMIDES, NON SUBSTITUEE, MONOSUBSTITUEES EN POSITION 4 ET DISUBSTITUEES EN POSITIONS 4,4' 39

III.-1 Exposé général 39

III.-2 Partie expérimentale 39

CHAPITRE IV DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' ET DES DIPHENIMIDES SUBSTITUES 48

IV.-1 Méthode de mesure 48

IV.-2 Mode opératoire 49

IV.-3 Résultats expérimentaux 50

CHAPITRE V MESURE DES CONSTANTES D'IONISATION DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' ET DES DIPHENIMIDES SUBSTITUES 54

V.-1 Constantes de dissociation des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' symétrique et dissymétrique 54

V.-1-1 Expressions et formules 54

V.-1-2 Mode opératoire 56

V.-1-3 Résultats expérimentaux 56

V.-2 Constantes de dissociation des diphénimides symétriques et dissymétriques 57

V.-2-1 Expressions et formules 57

V.-2-2 Mode opératoire ..... 6[illegible]

CHAPITRE VI DETERMINATION DES CONFORMATIONS DES ACIDES BIPHENYLE DICARBOXYLIQUES-2,2' SUBSTITUES ET DES DES DIPHENIMIDES CORRESPONDANTES 64

VI.-1 Géométries moléculaires des acides biphényle dicarboxyliques-2,2' (molécules neutres, mono ions et di ions) 64

VI.-1-1 Molécules neutres 64

VI.-1-2 Mono ions et di ions 75

VI.-2 Géométries moléculaires des diphénimides (molécules neutres et ions) 80

VI.-2-1 Molécules neutres 80

VI.-2-2 Ions 85

CHAPITRE VII INTERPRETATION DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES FORCES ACIDES EN SERIE DIPHENIQUE ET DIPHENIMIDIQUE 88

VII.-1 Moments dipolaires 88

VII.-2 Forces acides 91

VII.-2-1 Généralités 91

VII.-2-2 Acides diphéniques substitués 91

VII.-2-3 Diphénimides substitués 100

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE.

VU :
Le Président de la Thèse

R. DABARD

VU :
Le Directeur de Thèse

C.R.GUERILLOT

VU ET APPROUVE
RENNES, le 18 Juillet 1973
Le Vice-Président de l'Université,

R. DABARD.

VU et PREMIS D'IMPRIMER N° 127 A
RENNES, le 13 Septembre 1973
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.